Beiträge zur Reaktionsfähigkeit des Formaldehyds, Hexamethylentetramins und Benzoperoxyds.

Andreas Schinner.

Beiträge zur Reaktionsfähigkeit des Formaldehyds, Hexamethylentetramins und Benzoperoxyds.

Mit einem Anhang:

Ueber Jodstärke.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der hohen philosophischen Fakultät (Sektion II) der Kgl. Bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München,

vorgelegt im Mai 1914 von

Andreas Schinner

aus Windischeschenbach.

ACAD. LUDWIG MAX. BIBL.

MÜNCHEN

Druck: Münchener Vorortzeitung, Schleissheimerstr. 290.

1914.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552317_0061

Meinem lieben Vater und dem
Andenken meiner teuren Mutter.

Meinem lieben Vater und dem
Andenken meiner teuren Mutter.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Prof. Dr. L. Vanino, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit entstand, sowie seiner Excellenz Herrn Geheimrat Prof. Dr. Adolf Ritter von Baeyer, für das meinen Studien entgegengebrachte Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Ueber die Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und salpetriger Säure 9

II. Ueber Verbindungen des Hexamethylentetramins 18

III. Ueber die Einwirkung von Säuren auf Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Formaldehyd 31

IV. Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf polythionsaure Salze bei Gegenwart von Formaldehyd . . 37

V. Selenaldehyde 41

VI. Ueber das Benzoperoxyd als schwefelverdrängendes Mittel 55

Anhang: Ueber das Verhalten der Jodstärke gegen die Pukallsche Tonzelle und Vaninos Reagens . . . 62

I.

Ueber die Wechselwirkung zwischen Formaldehyd und salpetriger Säure.

Das Verhalten des so überaus reaktionsfähigen Formaldehyds gegenüber anorganischen Säuren wurde bereits von verschiedenen Chemikern studiert.[1]) Wurtz[2]) bewies durch eine experimentelle Arbeit, dass Salzsäure selbst bei 200° nicht auf Formaldehyd einwirkt; auch nach Tollens[3]) verändert sich roher Formaldehyd beim Erwärmen mit einigen Tropfen Salzsäure auf 230° nicht. Butlerow[4]) beobachtete, dass trockenes Trioxymethylen trockenen Chlorwasserstoff absorbiert und dabei eine schwere Flüssigkeit bildet. Tischtschenko[5]) fand, dass Formaldehyd bei der Einwirkung wasserfreier Halogenwasserstoffsäuren Wasser und symmetrisch substituierte Äther liefert:

$$2\,H \cdot C \begin{matrix} = O \\ - H \end{matrix} + 2\,H\,Cl = H_2\,O + CH_2\,Cl \cdot O \cdot CH_2\,Cl.$$

Grassi und Masselli[6]), desgleichen L. Henry[7]) kamen zu dem gleichen Resultate. Aldolkondensation tritt nicht ein; statt dessen bildet sich Chlor-, Brom- oder Jodmethyl und Ameisensäure (Tischtschenko).[8])

---

1) S. Formaldehyd, von J. E. Orloff, S. 31 und L. Vanino und E. Seitter S. 35.
2) Bulletin de la Société Chimique de France 34 (1872) 434.
3) S. Formaldehyd. von J. E. Orloff, S. 31.
4) Ann. 115 (1860) 326.
5) Journ russ. phys.-chem. Ges. 19 (1887) 464.
6) Gaz. chim. ital. 28., II. (1898) 477.
7) Bull. Acad. Roy. Belge 25 (1893) 439.
8) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 15 (1883) 381.

Bei länger dauerndem Erhitzen von Formaldehyd mit 10%iger Salzsäure auf 100° im zugeschmolzenen Rohre erhält man statt Chlormethyl Methylalkohol nach der Gleichung:

$$2\ H \cdot C\overset{=O}{\underset{-H}{}} + H_2O = CH_3 \cdot OH + H \cdot COOH,$$

wobei aber stets ein Teil des Aldehyds unverändert bleibt. Allerdings finden sich in der Literatur auch Angaben, welche mit diesen Beobachtungen nicht übereinstimmen. Merklin und Lösekann[9]) z. B. erhielten bei Einwirkung von Halogenwasserstoff, besonders Chlorwasserstoff auf Formaldehydlösungen, sei es bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Druck, sei es bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur leicht bewegliche Flüssigkeiten, welche aus Chlormethylalkohol $CH_2\ Cl \cdot OH$ und Oxychlormethyläther $CH_2\ Cl \cdot O \cdot CH_2 \cdot OH$ bestehen, zwei Verbindungen, welche wegen ihrer grossen Reaktionsfähigkeit in der Technik ausgedehnte Anwendung finden. Lässt man Chlorwasserstoff bei Gegenwart von Methylalkohol auf Formaldehyd einwirken, so entstehen nach Henry[10]) chlorierte Äther:

$$H \cdot C\overset{=O}{\underset{-H}{}} + CH_3 \cdot OH + HCl = CH_2\ Cl \cdot O \cdot CH_3 + H_2O.$$

Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt, wenn sie länger auf Formaldehyd einwirkt, Polymerisation desselben unter Abscheidung von Paraform.

Die Einwirkung von konzentrierter Salpetersäure auf Formaldehyd untersuchte Vanino.[11]) Lässt man zu Formaldehyd konzentrierte Salpetersäure zufliessen, so tritt in wenigen Minuten in der Kälte Gelbfärbung ein und bald entwickeln sich unter einem hie und da auftretendem Geräusch unter stürmischer Reaktion reichliche Mengen von Stickstoffdioxyd, eine Reaktion, die sich im grossen und ganzen durch folgendes Formelbild zum Ausdruck bringen lässt:

$$4\ HNO_3 + 3\ H \cdot C\overset{=O}{\underset{-H}{}} = 4\ NO + 5\ H_2O + 3\ CO_2.$$

9) D. R.-P. 57621; Ber. 25 (1892) 92 Ref.; 40 (1907) 4306.
10) Bull. Acad. Roy. Belge 25 (1893) 440.
11) Ber. 32 (1899) 1392.

Diese Einwirkung von verschiedenen Säuren auf Formaldehyd habe ich nun im folgenden auf die salpetrige Säure ausgedehnt. Versetzt man eine Nitritlösung mit Formaldehyd, so tritt nach dem Ansäuern ebenfalls eine lebhafte Wechselwirkung ein, das Reaktionsprodukt ist jedoch nicht Stickoxyd, sondern Stickstoff.

Die Reaktion, welche sich durch die Gleichung

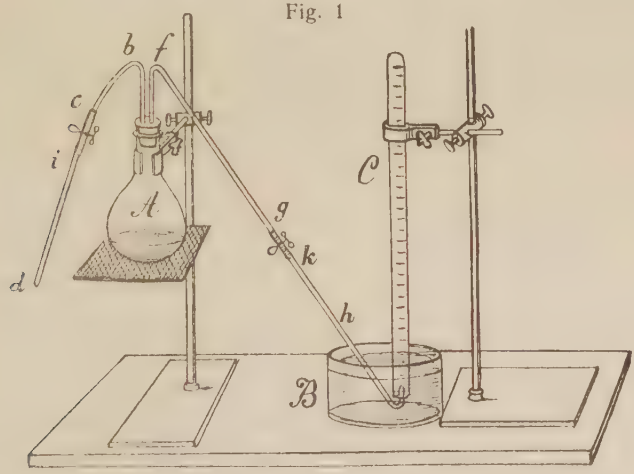
$$4\,HNO_2 + 3\,HC\overset{=O}{\underset{-H}{}} = 3\,CO_2 + 5\,H_2O + 4\,N$$

darstellen lässt, verläuft, wie die Versuche ergaben, bei Überschuss von Formaldehyd in bezug auf die Stickstoffentwicklung quantitativ.

Zur Ausführung der Reaktion kann man ein Azotometer oder den Apparat[12]) benutzen, welchen man zur gasometrischen Bestimmung der Salpetersäure in Kaliumnitrat verwendet.

Zu diesem Zweck versieht man ein mit doppelt durchbohrtem Kautschukstopfen verschlossenes Kölbchen (siehe Figur 1) von 200 ccm Inhalt mit den beiden gebogenen Röhren bc und fg. Die feine Spitze von bc ragt nicht

Fig. 1



unterhalb des Stopfens heraus. Die Röhren sind bei e und g mit den Röhren id und kh durch enge Kautschukschläuche verbunden und durch Klemmschrauben ver-

12) Siehe F. Tiemann Ber. 6 (1873) 1042.

schliessbar. Ein über das Ende von kh gezogener Kautschukschlauch schützt das Rohr vor dem Zerbrechen. Die Glaswanne B und das in $^1/_{10}$ ccm geteilte Eudiometer C sind beide mit ausgekochter Kalilauge vom spezifischen Gewichte 1,23 gefüllt.

Das im Exsikkator getrocknete Natriumnitrit (höchstens 0,25 g) wird in das Kölbchen A gewogen, in Wasser gelöst und durch Kochen bei offenen Röhren die atmosphärische Luft durch die Wasserdämpfe verdrängt. Nach einiger Zeit bringt man das Ende von kh in die Kalilauge, so dass die Wasserdämpfe durch dieselbe entweichen müssen. Hat man lange genug gekocht, so steigt die Kalilauge beim Zusammendrücken des Schlauches bei g durch die Klemmschraube schnell in die Röhre kh. Dann lässt man die Wasserdämpfe durch das Rohr id entweichen, bis der Kolbeninhalt etwa 25 ccm beträgt. Hierauf füllt man durch Zusammendrücken des Schlauches mittels der Klemmschraube bei c das Rohr id mit Wasser und bringt das mit Kalilauge gefüllte Eudiometer über die Öffnung von kh. Gibt sich durch Zusammenziehen der Schläuche bei g und c die Bildung eines Vakuums zu erkennen, so lässt man durch id Formaldehyd in geringem Überschuss und dann Salzsäure zufliessen. Der durch Titration ermittelte Gehalt der angewandten Formaldehydlösung betrug 0,189 %. Hierauf erwärmt man mit der Bunsenflamme vorsichtig, bis die Schläuche bei g und c sich blähen und treibt nach dem Öffnen des Quetschhahnes bei g den entwickelten Stickstoff in das Eudiometer, bis das Volumen des Gases sich nicht mehr vermehrt und nur noch Salzsäure überdestilliert, was sich durch ein knatterndes Geräusch infolge der raschen Absorption durch die Kalilauge zu erkennen gibt. Bei stärkerem Erhitzen, besonders bei Anwendung von überschüssigem Formaldehyd konnte ich die Bildung geringer Mengen von Wasserstoffgas[13]) durch Verbrennung des Gases in der Explosionspipette nachweisen.

Nachdem man die Kalilauge abgekühlt hat, misst man ihre Temperatur, notiert den reduzierten Barometerstand

13) Siehe Nef, Ann. 298 (1897) 303 und Ber. 20 (1887) 145.

und liest das Volumen des Gases ab. Das Gewicht des entwickelten Stickstoffes berechnet sich nach der Formel

$$g = \frac{V\ (b-k)\ g_n}{760\ (1+0{,}00367\ .\ t)},$$

wenn g = Gewicht für Stickstoff in g,
g_n = 1 ccm Stickstoff = 0,00125 g,
V = Volumen des Stickstoffes in ccm,
b = reduzierter Barometerstand,
k = Spannkraft der Kalilauge in mm,
t = Temperatur der Kalilauge.

Tabelle für die Spannkraft der Kalilauge nach U. Kreusler[14]:

Temperat.-Grad	Spannkraft der KOH in mm	Temperat.-Grad	Spannkraft der KOH in mm	Temperat.-Grad	Spannkraft der KOH in mm
10	6,19	16	9,13	22	13,70
11	6,58	17	9,77	23	14,62
12	7,02	18	10,47	24	15,60
13	7,48	19	11,20	25	16,65
14	7.99	20	11,97		
15	8,53	21	12,80		

Die ausgeführten Analysen ergaben folgende Resultate :

Nr.	Angew. $NaNO_2$ in g	Temp. Grad	Barom. (reduz). in mm	Entwickeltes Gasvolumen ccm	Stickstoff in g		Gefundenes $NaNO_2$ g
					berechnet	gefunden	
1	0,1938	23	722,0	38,50	0,03934	0,04131	0,1970
2	0,2109	22,5	721,8	39,95	0,04281	0,04284	0,2110
3	0,1642	18,2	720,0	31,15	0,03333	0,03409	0,1679
4	0,1831	22	720,8	34,60	0,03727	0,03723	0,1834
5	0,2479	17	722,8	45,56	0,05033	0,05029	0,2477
6	0,2010	20	719,5	37,65	0,04081	0,04082	0,2011

Anschliessend daran versuchte ich auch umgekehrt Formaldehyd zu bestimmen. Es zeigte sich jedoch, dass diese Reaktion nur dann zu Stickstoff führt, wenn Formaldehyd im Überschuss vorhanden ist. Sie ist daher zu letzterem Zwecke nicht brauchbar. Ferner möchte ich noch bemerken, dass das sogenannte Fischer'sche Salz ebenfalls, jedoch nur beim Erwärmen, Stickstoff liefert.

14) Siehe Einführung in die Stöchiometrie von Dr. J. Biehringer, S. 147, Braunschweig 1900.

I. Gewicht eines Kubikzentimeters Stickstoff in Milligrammen,

für einen Barometerstand von 700—770 mm und eine Temperatur von 10—25°, wenn Stickstoff über Kalilauge aufgefangen wird.

Werte von $\frac{(b-k) \cdot 1{,}2506}{760\,(1+0.00367 \cdot t)}$, wenn k = Spannkraft der Kalilauge nach U. Kreusler.

Man bringe von dem Barometerstand, wenn er bei einer Temperatur von 10—12° abgelesen wurde, 1 mm, bei 13—19° 2 mm und 19—25° 3 mm in Abzug zur Reduktion auf 0°.

Barometerstand in mm	10° C. mg	11° C. mg	12° C. mg	13° C. mg	14° C. mg	15° C. mg	16° C. mg	17° C. mg	18° C. mg	19° C. mg	20° C. mg	21° C. mg	22° C. mg	23° C. mg	24° C. mg	25° C. mg	Barometerstand in mm
700	1,1013	1,0968	1,0923	1,0877	1,0832	1,0785	1,0738	1,0698	1,0644	1,0596	1,0552	1,0499	1,0449	1,0399	1,0351	1,0300	700
702	1,1045	1,1000	1,0954	1,0908	1,0863	1,0816	1,0769	1,0729	1,0675	1,0627	1,0582	1,0530	1,0480	1,0430	1,0382	1,0330	702
704	1,1076	1,1032	1,0986	1,0939	1,0894	1,0847	1,0800	1,0760	1,0706	1,0658	1,0613	1,0561	1,0511	1,0461	1,0412	1,0361	704
706	1,1108	1,1063	1,1017	1,0971	1,0926	1,0878	1,0831	1,0791	1,0737	1,0688	1,0644	1,0591	1,0541	1,0491	1,0442	1,0391	706
708	1,1140	1,1095	1,1049	1,1002	1,0957	1,0910	1,0862	1,0822	1,0767	1,0719	1,0674	1,0622	1,0572	1,0522	1,0472	1,0421	708
710	1,1172	1,1126	1,1080	1,1034	1,0988	1,0941	1,0893	1,0853	1,0798	1,0750	1,0705	1,0652	1,0602	1,0552	1,0502	1,0451	710
712	1,1203	1,1158	1,1112	1,1065	1,1020	1,0972	1,0924	1,0884	1,0829	1,0780	1,0736	1,0683	1,0633	1,0582	1,0532	1,0481	712
714	1,1235	1,1190	1,1143	1,1097	1,1051	1,1004	1,0956	1,0915	1,0860	1,0811	1,0767	1,0713	1,0663	1,0613	1,0563	1,0511	714
716	1,1267	1,1222	1,1175	1,1128	1,1082	1,1035	1,0987	1,0946	1,0891	1,0842	1,0797	1,0744	1,0693	1,0643	1,0593	1,0542	716
718	1,1299	1,1253	1,1206	1,1160	1,1114	1,1066	1,1018	1,0977	1,0922	1,0873	1,0828	1,0774	1,0724	1,0674	1,0623	1,0572	718
720	1,1329	1,1285	1,1238	1,1190	1,1145	1,1097	1,1049	1,1008	1,0953	1,0904	1,0858	1,0805	1,0754	1,0704	1,0653	1,0602	720
722	1,1362	1,1316	1,1270	1,1222	1,1176	1,1128	1,1080	1,1039	1,0983	1,0934	1,0889	1,0835	1,0785	1,0735	1,0684	1,0632	722
724	1,1394	1,1348	1,1301	1,1254	1,1207	1,1160	1,1111	1,1070	1,1014	1,0965	1,0920	1,0866	1,0815	1,0765	1,0714	1,0662	724
726	1,1426	1,1380	1,1333	1,1285	1,1239	1,1191	1,1142	1,1101	1,1045	1,0996	1,0951	1,0897	1,0846	1,0795	1,0744	1,0692	726
728	1,1458	1,1411	1,1364	1,1316	1,1270	1,1222	1,1173	1,1132	1,1076	1,1027	1,0981	1,0927	1,0876	1,0825	1,0774	1,0722	728
730	1,1490	1,1453	1,1396	1,1348	1,1301	1,1254	1,1204	1,1163	1,1107	1,1058	1,1012	1,0958	1,0907	1,0856	1,0805	1,0753	730

Barometerstand in	10° C.	11° C.	12° C.	13° C.	14° C	15° C	16° C.	17 C.	18° C.	19° C.	20° C.	21° C.	22° C.	23° C.	24° C.	25° C.	Barometerstand in
mm	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mm
732	1,1521	1,1475	1,1427	1,1379	1,1333	1,1285	1,1235	1,1194	1,1138	1,1088	1,1042	1,0988	1,0937	1,0886	1,0835	1,0783	732
734	1,1553	1,1506	1,1459	1,1410	1,1365	1,1316	1,1267	1,1225	1,1169	1,1119	1,1073	1,1019	1,0967	1,0916	1,0865	1,0813	734
736	1,1584	1,1538	1,1490	1,1442	1,1396	1,1347	1,1298	1,1256	1,1200	1,1150	1,1104	1,1050	1,0998	1,0947	1,0895	1,0843	736
738	1,1616	1,1570	1,1522	1,1474	1,1427	1,1378	1,1329	1,1287	1,1230	1,1181	1,1134	1,1080	1,1028	1,0977	1,0926	1,0873	738
740	1,1648	1,1601	1,1553	1,1505	1,1458	1,1409	1,1360	1,1318	1,1261	1,1212	1,1165	1,1111	1,1059	1,1007	1,0956	1,0903	740
742	1,1680	1,1633	1,1585	1,1536	1,1489	1,1440	1,1391	1,1349	1,1292	1,1243	1,1195	1,1141	1,1089	1,1038	1,0986	1,0934	742
744	1,1711	1,1664	1,1616	1,1568	1,1521	1,1472	1,1422	1,1380	1,1323	1,1273	1,1226	1,1172	1,1120	1,1068	1,1016	1,0964	744
746	1,1743	1,1696	1,1648	1,1599	1,1552	1,1503	1,1453	1,1411	1,1354	1,1304	1,1257	1,1202	1,1150	1,1098	1,1047	1,0994	746
748	1,1775	1,1728	1,1680	1,1631	1,1583	1,1534	1,1484	1,1442	1,1385	1,1334	1,1288	1,1233	1,1181	1,1129	1,1077	1,1024	748
750	1,1807	1,1759	1,1711	1,1662	1,1615	1,1565	1,1515	1,1475	1,1416	1,1365	1,1318	1,1263	1,1211	1,1159	1,1107	1,1054	750
752	1,1838	1,1791	1,1743	1,1694	1,1646	1,1596	1,1546	1,1504	1,1447	1,1396	1,1349	1,1294	1,1242	1,1189	1,1137	1,1084	752
754	1,1870	1,1823	1,1774	1,1725	1,1677	1,1628	1,1577	1,1535	1,1478	1,1427	1,1380	1,1324	1,1272	1,1220	1,1168	1,1114	754
756	1,1902	1,1854	1,1806	1,1756	1,1708	1,1659	1,1608	1,1566	1,1508	1,1458	1,1410	1,1355	1,1303	1,1250	1,1198	1,1144	756
758	1,1934	1,1886	1,1837	1,1788	1,1739	1,1690	1,1640	1,1597	1,1539	1,1488	1,1441	1,1386	1,1333	1,1280	1,1228	1,1175	758
760	1,1966	1,1918	1,1869	1,1819	1,1771	1,1721	1,1670	1,1628	1,1570	1,1519	1,1472	1,1416	1,1363	1,1311	1,1259	1,1204	760
762	1,1997	1,1949	1,1900	1,1851	1,1802	1,1752	1,1701	1,1659	1,1601	1,1550	1,1502	1,1447	1,1394	1,1341	1,1289	1,1235	762
764	1,2029	1,1981	1,1932	1,1882	1,1834	1,1783	1,1733	1,1690	1,1632	1,1580	1,1533	1,1478	1,1424	1,1371	1,1319	1,1265	764
766	1,2060	1,2012	1,1963	1,1914	1,1865	1,1815	1,1764	1,1721	1,1663	1,1611	1,1564	1,1508	1,1455	1,1402	1,1349	1,1295	766
768	1,2092	1,2044	1,1994	1,1945	1,1896	1,1846	1,1795	1,1752	1,1694	1,1642	1,1594	1,1539	1,1485	1,1432	1,1380	1,1325	768
770	1,2125	1,2075	1,2026	1,1977	1,1927	1,1877	1,1826	1,1783	1,1725	1,1673	1,1625	1,1569	1,1516	1,1463	1,1410	1,1355	770

Das Gewicht p eines über Kalilauge (spezifisches Gewicht 1,258) gemessenen Volumens V Stickstoff berechnet sich nach der Formel $p = \frac{(b - k)\ 1{,}2506}{760\ (1 + 0{,}00367 \cdot t)} \cdot V$, wenn b der auf 0° reduzierte Barometerstand, t die Temperatur, k die dieser Temperatur entsprechende Spannkraft der Kalilauge und 1,2506 das Gewicht von 1 ccm Stickstoff in Milligrammen bei 0° und 760 mm Quecksilberdruck darstellt. Der Berechnung sind die neuen Atomgewichte zu grunde gelegt.

II. Gewicht des vorhandenen Natriumnitrits in Milligrammen, berechnet aus dem entwickelten Volumen eines Kubikzentimeters Stickstoff bei einem Barometerstand von 700—770 mm und einer Temperatur von 10—25° C.

[Werte für $\frac{Na\,NO_2 \cdot x}{N}$, wobei x das Gewicht eines Kubikzentimeters N bedeutet.]

Beispiel: Bei 722 mm abgelesenem Barometerstand und 10° C. entwickelten sich 30 ccm N; nach Reduktion des Barometerstandes auf 720 mm ist die Menge des vorhandenen Na NO_2 laut Tabelle $\frac{1{,}0953 \cdot Na\,NO_2}{N} \cdot 30 = 161{,}85$ mg $= 0{,}16185$ g.

Barometerstand	10° C. $NaNO_2$	11° C. $NaNO_2$	12° C. $NaNO_2$	13° C. $NaNO_2$	14° C. $NaNO_2$	15° C. $NaNO_2$	16° C. $NaNO_2$	17° C. $NaNO_2$	18° C. $NaNO_2$	19° C. $NaNO_2$	20° C. $NaNO_2$	21° C. $NaNO_2$	22° C. $NaNO_2$	23° C. $NaNO_2$	24° C. $NaNO_2$	25° C. $NaNO_2$	Barometerstand
mm	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mm
700	5,425	5,402	5,380	5,358	5,335	5,312	5,289	5,269	5,243	5,219	5,197	5,172	5,147	5,122	5,098	5,073	700
702	5,440	5,418	5,396	5,373	5,351	5,328	5,304	5,285	5,258	5,234	5,212	5,187	5,162	5,137	5,114	5,088	702
704	5,456	5,434	5,411	5,388	5,366	5,343	5,320	5,300	5,273	5,250	5,228	5,202	5,177	5,153	5,128	5,103	704
706	5,471	5,449	5,427	5,404	5,382	5,359	5,335	5,315	5,289	5,265	5,243	5,217	5,192	5,168	5,143	5,118	706
708	5,487	5,465	5,442	5,419	5,397	5,374	5,350	5,331	5,304	5,280	5,258	5,232	5,207	5,183	5,158	5,133	708
710	5,503	5,480	5,458	5,435	5,412	5,389	5,366	5,346	5,319	5,295	5,273	5,247	5,222	5,198	5,173	5,148	710
712	5,518	5,496	5,473	5,450	5,428	5,404	5,381	5,361	5,334	5,310	5,288	5,262	5,237	5,212	5,188	5,162	712
714	5,534	5,512	5,489	5,466	5,443	5,420	5,397	5,377	5,349	5,325	5,304	5,277	5,252	5,228	5,203	5,177	714
716	5,550	5,528	5,504	5,481	5,459	5,436	5,412	5,392	5,365	5,340	5,318	5,292	5,267	5,242	5,218	5,193	716
718	5,565	5,543	5,520	5,497	5,474	5,451	5,427	5,407	5,380	5,356	5,334	5,307	5,282	5,258	5,233	5,207	718
720	5,580	5,559	5,536	5,512	5,490	5,466	5,442	5,422	5,395	5,371	5,348	5,322	5,297	5,272	5,247	5,222	720
722	5,596	5,574	5,551	5,528	5,505	5,481	5,458	5,437	5,410	5,386	5,364	5,337	5,312	5,288	5,263	5,237	722
724	5,612	5,590	5,567	5,543	5,520	5,497	5,473	5,453	5,425	5,401	5,379	5,352	5,327	5,303	5,277	5,252	724
726	5,628	5,605	5,582	5,559	5,536	5,512	5,488	5,468	5,440	5,416	5,394	5,367	5,342	5,317	5,292	5,267	726
728	5,644	5,621	5,598	5,574	5,551	5,528	5,503	5,483	5,456	5,432	5,409	5,382	5,357	5,332	5,307	5,281	728
730	5,659	5,636	5,613	5,590	5,567	5,543	5,519	5,498	5,471	5,447	5,424	5,398	5,372	5,347	5,322	5,297	730

Barometerstand	10° C. $NaNO_2$	11° C. $NaNO_2$	12° C. $NaNO_2$	13° C. $NaNO_2$	14° C. $NaNO_2$	15° C. $NaNO_2$	16° C. $NaNO_2$	17° C. $NaNO_2$	18° C. $NaNO_2$	19° C. $NaNO_2$	20° C. $NaNO_2$	21° C. $NaNO_2$	22° C. $NaNO_2$	23° C. $NaNO_2$	24° C. $NaNO_2$	25° C. $NaNO_2$	Barometerstand
mm	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mg	mm
732	5,675	5,652	5,629	5,605	5,582	5,559	5,534	5,514	5,486	5,462	5,439	5,412	5,387	5,362	5,337	5,311	732
734	5,691	5,668	5,644	5,620	5,598	5,574	5,550	5,529	5,501	5,477	5,454	5,428	5,402	5,377	5,352	5,327	734
736	5,706	5,683	5,659	5,636	5,613	5,589	5,565	5,544	5,517	5,492	5,469	5,443	5,417	5,392	5,367	5,341	736
738	5,722	5,699	5,675	5,652	5,629	5,604	5,580	5,560	5,532	5,507	5,484	5,458	5,432	5,407	5,382	5,356	738
740	5,737	5,714	5,691	5,667	5,644	5,620	5,595	5,575	5,547	5,523	5,500	5,473	5,447	5,422	5,397	5,370	740
742	5,753	5,730	5.706	5,682	5,659	5,635	5,611	5,590	5,562	5,538	5,514	5,488	5,462	5,437	5,412	5,386	742
744	5,768	5,745	5,722	5,698	5,675	5,651	5,626	5,605	5,577	5,553	5,530	5,503	5,477	5,452	5,426	5,400	744
746	5,784	5,761	5,737	5,713	5,690	5,666	5,641	5,621	5,593	5,568	5,545	5,518	5,492	5,467	5,441	5,415	746
748	5,800	5,777	5,753	5,729	5,705	5,681	5,657	5,636	5,608	5,583	5,560	5,533	5,507	5,482	5,456	5,430	748
750	5,816	5,792	5,770	5,744	5,721	5,697	5,672	5,651	5,623	5,598	5,575	5,548	5,522	5,497	5,471	5,445	750
752	5,831	5,808	5,784	5,760	5,736	5,712	5,687	5,666	5,639	5,613	5,590	5,563	5,537	5,512	5,486	5,460	752
754	5,847	5,824	5,800	5,775	5,752	5,728	5,703	5,682	5,654	5,629	5,605	5,578	5,552	5,527	5,501	5,474	754
756	5,863	5,839	5,815	5,791	5,767	5,744	5,718	5,697	5,668	5,644	5,620	5,593	5,567	5,541	5,516	5,489	756
758	5,879	5,855	5,831	5,807	5,782	5,758	5,733	5,712	5,684	5,659	5,636	5,608	5,582	5,556	5,531	5,504	758
760	5,894	5,871	5,846	5,822	5,798	5,773	5,748	5,728	5,699	5,674	5,651	5,623	5,597	5,571	5,545	5,518	760
762	5,909	5,886	5,862	5,838	5,813	5,789	5,764	5,743	5,714	5,689	5,666	5,638	5,612	5,586	5,561	5,534	762
764	5,925	5,901	5,877	5,853	5.829	5,804	5,779	5,758	5,730	5,704	5,681	5,653	5,627	5,601	5,575	5,549	764
766	5,940	5,917	5,893	5,869	5,844	5,820	5,795	5,773	5,745	5,719	5,696	5,668	5,642	5,616	5,590	5,563	766
768	5,956	5,933	5,908	5,884	5,860	5,835	5,810	5,789	5,760	5,734	5,711	5,684	5,657	5,631	5,605	5,578	768
770	5,972	5,948	5,923	5,899	5,875	5,850	5,825	5,804	5,775	5,750	5,726	5,698	5,672	5,646	5,620	5,593	770

Diese Tabellen, die mit Berücksichtigung der neuesten Werte berechnet wurden, sollen zur Vereinfachung der Berechnung dienen. Nach abgelesener Temperatur und Reduktion des Barometerstandes sind die Werte für $\frac{(b-k)\cdot 1{,}2506}{760\,(1+0{,}00367\cdot t)}$ in der Tabelle nur mehr mit dem abgelesenem Volumen Stickstoff zu multiplizieren, zum Beispiel: Gefunden 30 ccm Stickstoff bei 720 mm Barometerstand (reduziert) und 16° C. Rechnung: $1{,}1049 \cdot 30 = 44{,}196$ mg.

II.
Ueber Verbindungen des Hexamethylentetramins.

Historischer und theoretischer Teil.

Das medizinisch wichtige Hexamethylentetramin, das von Butlerow[15]) aus Ammoniak und Oxymethylen hergestellt wurde, zeigt bekanntlich eine überaus grosse Reaktionsfähigkeit. Es reagiert gegen Säuren und Salze und ist schon zur Darstellung vieler Verbindungen benützt worden. Schon von dem Entdecker selbst wurde es durch die Darstellung des salzsauren Salzes als einsäurige Base erkannt. Es kann aber auch zweibasisch auftreten; diese Salze sind jedoch leicht zersetzlich, indem sie bald die Säure abspalten. Es seien hier in Kürze die Autoren angeführt, die sich hauptsächlich mit Verbindungen des genannten Körpers mit Säuren und Salzen beschäftigten.

Tollens[16]) stellte mit Hexamethylentetramin eine Platindoppelverbindung von der Zusammensetzung $(C_6H_{12}N_4 \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4 \cdot 4H_2O$ her. Von Hartung[17]) wurde das schwefligsaure Salz $C_6H_{12}N_4 \cdot SO_2$, von Moschatos und Tollens[18]) ein Phosphat $C_6H_{12}N_4 \cdot H_3PO_4$ und Dinitrat $C_6H_{12}N_4 \cdot (HNO_3)_2$ dargestellt, von Cambier und Brochet[19]) ein neutrales und saures Sulfat $(C_6H_{12}N_4)_2 \cdot H_2SO_4$ und $C_6H_{12}N_4 \cdot H_2SO_4$, ferner Verbindungen mit Chromsäure von der Zusammensetzung $C_6H_{12}N_4 \cdot H_2Cr_2O_7$ und $C_6H_{12}N_4 \cdot H_2Cr_4O_{13}$ dargestellt.

Die Halogenverbindungen des Hexamethylentetramins untersuchten Legler[20]) und Horton.[21]) Die Einwirkung salpetriger Säure auf Hexamethylentetramin, welche komplizierterer Natur ist, studierten Gries und Harrow[22]); sie

15) Ann. 115 (1860) 322.
16) Ber. 17 (1884) 655.
17) J. prakt. Cem. (2) 43 (1891) 598; 46 (1892) 1.
18) Ann. 272 (1893) 271.
19) C.-B. 1895, I, 1129.
20) Ber. 18 (1885) 3350.
21) Ber. 21 (1888) 2000.
22) Ber. 21 (1888) 2737.

erhielten ein Produkt von der Zusammensetzung $C_5H_{10}(NO)_2N_4$, das Dinitrosopentamethylentetramin; F. Mayer[23]) fand fast gleichzeitig das Trimethylentrinitrosamin. Andere Arbeiten über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Hexamethylentetramin veröffentlichte L. Hartung.[24]) Moschatos und Tollens[25]) stellten eine Reihe von organischen und anorganischen Additionsprodukten her und Höhnel,[26]) und Grützner[27]) sowie Vanino und Seitter[28]) haben die Zahl derselben vermehrt.

Neuere Versuche mit der interessanten Base zeigten nun, dass meine Beobachtungen mit den Angaben früherer Autoren nicht immer übereinstimmten; so schreiben z. B. Moschatos und Tollens[29]) unter anderem: „Konzentrierte Lösungen von Hexamethylentetramin geben mit konzentrierten Lösungen von Kupfersulfat, Bleinitrat, Zinksulfat bei gewöhnlicher Temperatur körnige Niederschläge, die sich rasch absetzen; dieselben enthalten kein Hexamethylentetramin, sondern sind nur basische Metallsalze. Kadmiumsalze geben mit einer konzentrierten Lösung von Hexamethylentetramin keine Reaktion." Grützner[30]) schreibt: „Eine konzentrierte Lösung von Kadmiumsulfat in verdünnter Schwefelsäure gibt auf Zusatz von konzentrierter Hexamethylentetraminlösung bei kräftigem Durchschütteln einen Kristallbrei, der möglicherweise aus Kadmiumsulfat-Hexamethylentetraminsulfat besteht, jedoch wegen der grossen Löslichkeit in Wasser nicht rein zu erhalten war." Ferner[31]): „Mit Kupfer, welches in seinem chemischen Verhalten dem Quecksilber sehr ähnlich ist, konnte ich keine Verbindung mit Hexamethylentetramin erhalten. Konzentrierte Lösungen des letzteren gaben wohl mit Kupfersalz-

23) Ber. 21 (1888) 2883.
24) J. prakt. Chem. (2) 43 (1891) 597; 46 (1892) 1.
25) Ann. 272 (1893) 271.
26) Arch. Pharm. 236 (1898) 370.
27) Arch. Pharm. 237 (1899) 692.
28) Pharm. Centralh. 42 (1901) 117.
29) Ann. 272 (1893) 276.
30) Arch. Pharm. 236 (1898) 380.
31) Arch. Pharm. 236 (1898) 378.

lösungen körnige, sich rasch absetzende Niederschläge, sie bestehen aber nur, wie schon Moschatos und Tollens angaben aus basischem Kupfersalz ohne einen Gehalt an Hexamethylentetramin. Dasselbe Verhalten zeigen die Elemente der Eisengruppe, sowie Kobalt und Nickel."

Im Gegensatz zu diesen Angaben konnte ich Verbindungen von Hexamethylentetramin sowohl mit Kupfer- und Kadmiumsalzen als auch mit Eisen-, Kobalt- und Nickelsalzen erhalten. Ich möchte gleich an dieser Stelle betonen, dass ich in ganz konzentrierter Lösung arbeitete. Beobachtet man diesen Umstand, so gelingt die Darstellung dieser Verbindungen sehr leicht. Es muss daher angenommen werden, dass die oben genannten Autoren, welche sich mit diesem Gegenstände beschäftigten, in verdünnteren Lösungen arbeiteten, wodurch die Bildung basischer Salze selbstverständlich begünstigt wurde.

Experimenteller Teil.

1. Hexamethylentetraminkupferchlorid

$C_6 H_{12} N_4 \cdot 2 Cu Cl_2$.

Eine gesättigte Lösung von 17 g Kupferchlorid wurde mit einer konzentrierten Lösung von 14 g Hexamethylentetramin versetzt. Es fällt, besonders wenn man an den Wänden des Becherglases mit einem Glasstabe reibt, ein braungelber Niederschlag aus. Derselbe Niederschlag bildet sich auch, wenn man die Lösungen von Hexamethylentetramin und Kupferchlorid in gelinder Wärme zusammenfügt; in der Siedehitze dagegen bildet sich ein Produkt, dessen Analyse wechselnde Werte zeigte.

Der erste Niederschlag wurde rasch abgesaugt, mit etwas Alkohol gewaschen und an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Substanz zersetzt sich mit Wasser, besonders beim Erwärmen, unter Abscheidung eines blauen Niederschlages. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt Geruch nach Formaldehyd auf. Das Salz enthält auf ein Molekül Hexamethylentetramin zwei Moleküle Kupferchlorid.

Analysen: 0,2060 g Subst.: 25,6 N (20°, 718,5 mm);
1,0036 „ : 0,3130 Cu (elektrolytisch).

	% N	% Cu
Gefunden:	13,69	31,29
Berechnet auf $C_6H_{12}N_4 \cdot 2 Cu Cl_2$:	13,69	31,07

2. Hexamethylentetraminkupferacetat,

$C_6 H_{12} N_4 \cdot 2 (CH_3 COO)_2 Cu$.

Zu 55 ccm einer gesättigten Lösung von Kupferchlorid wurden 330 ccm Wasser und dann 160 ccm 30%ige Essigsäure gegeben. Auf Zusatz von etwa 180 ccm einer konzentrierten Hexamethylentetraminlösung scheidet sich ein prächtig grüner Niederschlag aus. Derselbe wurde

abgesaugt, mit heissem, absoluten Alkohol gewaschen und nach dem Trocknen auf Ton in einem warmen Raume, geschützt vor Schwefelwasserstoff, an der Luft getrocknet, bis das Gewicht keine Abnahme mehr zeigte.

Die Verbindung bildet prismatische, grüne Kristalle, die in Alkohol, Äther und Aceton unlöslich sind und beim Erwärmen in Wasser unter Rotbraunfärbung sich zersetzen. Auch diese Verbindung enthält wie das Hexamethylentetraminkupferchlorid auf je ein Molekül Hexamethylentetramin zwei Moleküle Kupfersalz und lieferte bei der ersten Analyse folgende fast theoretische Werte:

0,2341 g Subst. : 0,1068 g H_2O, 0,2872 CO_2;
0,1800 g „ : 19,0 ccm N (20,5°, 715,5 mm);
0,2872 g „ : 29,4 „ „ (21°, 714 mm);
1,0087 g „ : 0,2569 g Cu (elektrolytisch);
0,7031 g „ : 0,1778 g Cu (elektrolytisch);

	%N	%H	%C	%Cu
Gefunden:	11,17; 11,57	5,07	33,40	25,32; 25,29
Berechnet auf $C_6H_{12}N_4 \cdot 2(CH_3 \cdot COO)_2Cu$:	11,16	4,90	33,45	25,31.

3. Verhalten des Hexamethylentetramins zu Ferro- und Ferrisalzen.

Mit Ferrochlorid gibt Hexamethylentetramin einen braunen Niederschlag. Die Verbindungen des zweiwertigen Eisens sind jedoch, wie vorauszusehen ist, ziemlich unbeständig. Am beständigsten erwies sich die Verbindung mit dem Mohr'schen Salz, die jedoch nach dem Ergebnis der angestellten Untersuchungen von wechselnder Zusammensetzung ist.

Auf Zusatz von arsenfreiem, sublimierten Eisenchlorid zu einer konzentrierten Hexamethylentetraminlösung in äquivalenter Menge entsteht ein brauner Niederschlag, der nach dem Waschen mit Alkohol beim Trocknen sich rasch zersetzt. Löst man Eisenchlorid in heissem, absoluten Alkohol und versetzt diese Lösung mit einer konzentrierten Hexamethylentetraminlösung, so entstehen beim Abkühlen gelbe tafelige Kristalle, welche in Wasser leicht, in Alkohol

und Äther schwer löslich sind. Auch diese Verbindung zeigt nach Verlauf eines Tages schon Spuren von Zersetzung.

Zur Ermittlung der Zusammensetzung der Substanz wurde das fein zerriebene Pulver mit heissem, absolutem Alkohol scharf abgesaugt, zwischen Filtrierpapier rasch getrocknet und nach dem Verflüchtigen des Alkohols sofort analysiert. Die ausgeführten Analysen gaben keine vollständig befriedigenden Resultate. Auf Grund der Elementaranalyse scheint das Produkt auf ein Molekül Ferrichlorid ein Molekül Hexamethylentetramin zu enthalten.

4. Hexamethylentetraminkobaltnitrat

$2\ C_6H_{12}N_4 \cdot Co\ (NO_3)_2 \cdot 9\ H_2O.$

Etwa 20 g nickelfreies, reines Kobaltnitrat wurden in konzentrierter Lösung unter Umrühren zu der gleichen Menge wässeriger konzentrierter Hexamethylentetraminlösung gegeben. Nach kurzer Zeit erstarrt die Flüssigkeit zu einem hellen, fleischroten Niederschlag. Nach einstündigem Stehen wurde derselbe abgesaugt, zuers mit wenig Wasser, dann mit warmem Alkohol gewaschen und an der Luft getrocknet.

Das Hexamethylentetraminkobaltnitrat bildet ein rotes Pulver von säulenförmigen Kristallen, die in Wasser sehr leicht, in Alkohol, Äther und Aceton unlöslich sind. Beim Kochen mit Säuren entwickelt sich Formaldehyd unter Zersetzung des Produktes. An der Luft ist es sehr beständig, selbst nach vielen Monaten war nicht die geringste Spur von Formaldehydgeruch wahrzunehmen. Das Kobalt wurde nach dem Kochen mit Salpetersäure elektrolytisch bestimmt.

Analysen:

0,1537 g Subst. : 30,4 ccm N (20°, 717 mm);
0,2370 g „ : 0,2056 g CO_2, 0,1535 g H_2O;
1,0111 g „ : 0,0921 g Co.

	% C	% H	% N	% Co
Gefunden:	23,64	7,19	21,76	9,11
Berechnet auf $2\ C_6H_{12}N_4 \cdot Co\ (NO_3)_2 \cdot 9\ H_2O$:	23,02	6,77	22,40	9,43.

5. Hexamethylentetraminnickelnitrat

$2C_6H_{12}N_4 \cdot Ni(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$.

Eine dem Hexamethylentetraminkobaltnitrat analoge Verbindung erhält man, wie sich leicht vermuten lässt, bei Anwendung von Nickelnitrat (etwa 20 g kobaltfreies Nickelnitrat.) Der entstehende grüne Niederschlag wird in gleicher Weise behandelt wie bei der Darstellung der entsprechenden Kobaltverbindung, mit welcher er übrigens auch die Eigenschaften gemeinsam hat. Beim Erhitzen in einem Reagensglas stösst das Salz wie alle Verbindungen, welche Hexamethylentetramin enthalten, den unangenehmen Geruch nach Fischen oder Krebsen aus.

Die ausgeführten Analysen zeigten, dass das Salz auf je zwei Moleküle der Base ein Molekül Nickelnitrat enthält.

Analysen:

0,1409 g Subst. : 0,1889 g CO_2 . 0,1409 g H_2O;
0,2289 g „ : 46,2 ccm N (19^0 · 717 mm);
1,0152 g „ : 0,1003 g Ni (elektrolytisch).

	% C	% H	% N	% Ni
Gefunden:	23,29	7,08	22,27	9,88
Berechnet auf $2\,C_6H_{12}N_4 \cdot Ni(NO_3)_2 \cdot 9\,H_2O$:	23,03	6,77	22,41	9,38

6. Hexamethylentetraminkadmiumsulfat

$C_6H_{12}N_4 \cdot CdSO_4 \cdot 6\,H_2O$.

Grützner,[32]) der unter seinen Verbindungen des Hexamethylentetramins mit Metallsalzen ein salzsaures Hexamethylentetramin-Kadmiumchlorid beschreibt, gelang es nicht, mit Kadmiumsulfat eine Verbindung desselben mit Hexamethylentetramin in reinem Zustande zu erhalten. Nach ihm „gibt eine konzentrierte Lösung von Kadmiumsulfat in verdünnter Schwefelsäure auf Zusatz von konzentrierter Hexamethylentetraminlösung bei kräftigem Durchschütteln einen Kristallbrei, der möglicherweise aus Kadmiumsulfat-Hexamethylentetraminsulfat besteht, jedoch wegen der ausserordentlich grossen Löslichkeit in Wasser nicht rein zu erhalten ist."

32) Arch. Pharm. 236 (1898) 380.

Verwendet man nun in Rücksicht auf die grosse Löslichkeit der Verbindung in Wasser eine etwas grössere Menge Ausgangsmaterial und besorgt das Auswaschen mit kaltem Wasser, worin das Produkt etwas schwerer löslich ist, so gelingt es, ein fast vollkommen reines Salz zu gewinnen. Ich verfuhr dabei folgendermassen:

Reines kristallisiertes Kadmiumsulfat, etwa 28 g, werden in wenig Wasser gelöst und diese konzentrierte Lösung zu etwa 14 g Hexamethylentetramin, das gleichfalls in wenig Wasser gelöst war, gegeben. Es beginnt allmählich eine Kristallabscheidung, beim Reiben mit einem Glasstab an den Wänden des Becherglases sofort, und zwar in so reichlicher Menge, dass man von der Flüssigkeit fast nichts abgiessen kann. Der Kristallbrei wird auf der Nutsche mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und mehrere Gramm auf einem Uhrglas an der Luft getrocknet, bis das Gewicht konstant bleibt.

Hexamethylentetraminkadmiumsulfat bildet weisse prismatische Kristalle die in Wasser sehr leicht, in Alkohol und Äther schwer löslich sind.

Die Verbindung enthält auf ein Molekül Hexamethylentetramin ein Molekül Kadmiumsulfat. Die Kristallwasserbestimmung über Phosphorpentoxyd ergab annähernd sechs Moleküle Kristallwasser. Das Kadmium wurde als Sulfat durch zweimaliges Abrauchen mit Schwefelsäure bestimmt.

Analysen:

0,2958 g Subst. : 33,2 ccm N (20°, 719 mm);
0,8043 g „ : 0,3680 g $CdSO_4$;
0,8026 g „ : 0,3660 g $CdSO_4$;
0,4918 g „ : 0,1139 g H_2O (Kristallwasser).

	% N	% $CdSO_4$	% H_2O
Gefunden:	12,37	45,75; 45,50	23,16
Berechnet auf $C_6H_{12}N_4 \cdot CdSO_4 \cdot 6\,H_2O$:	12,27	45,65	23,65

7. Hexamethylentetraminmanganochlorid

$2\,C_6H_{12}N_4 \cdot MnCl_2 \cdot 8\,H_2O$.

Man stellt diesen Körper dar, indem man zu einer bei gewöhnlicher Temperatur beinahe gesättigten Lösung

von reinem Manganochlorid eine etwa gleiche Menge einer konzentrierten Lösung von Hexamethylentetramin hinzufügt. Es bildet sich unter gleichzeitigem Erwärmen der Flüssigkeit ein dichter, weisser Niederschlag, der nach einstündigem Stehen scharf abgesaugt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und zuerst auf Ton, hernach an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Die erhaltene Substanz bildet weisse prismatische Kristalle, die in Wasser sehr leicht sich auflösen, in absolutem Alkohol, Äther und Aceton aber unlöslich sind.

Die Analysen ergaben, dass die Doppelverbindung auf zwei Moleküle Hexamethylentetramin ein Molekül Manganochlorid enthält.

Analysen:

0,2165 g Subst. : 0,2102 g CO_2, 0,1444 H_2O;
0,2239 g „ : 40,6 ccm N (18°, 714,5 mm);
2,3500 g „ : 0,6028 g $Mn_2P_2O_7$;
0,6772 g „ : 0,3499 g AgCl;
0,8454 g „ : 0,2212 H_2O (Kristallwasser).

	% C	% H	% N	% Cl	% $MnCl_2$
Gefunden:	26,48	7,41	20,00	12,78	22,74
Berechnet auf $2C_6H_{12}N_4 \cdot MnCl_2 \cdot 8H_2O$:	26,17	7,32	20,37	12,89	22,87

Das Kristallwasser wurde über Phosphorpentoxyd bestimmt:

Gefunden: 26,15 %
Berechnet auf obige Formel: 26,19 %

8. Hexamethylentetramincalciumchlorid

$2\,C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 6\,H_2O$.

Man gibt eine konzentrierte Lösung von reinem Calciumchlorid zu etwa der gleichen Menge einer konzentrierten Lösung von Hexamethylentetramin. Der entstehende weisse Niederschlag wird, nachdem er sich am Boden des Becherglases abgesetzt hat, scharf abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und eine zur Ausführung der Analysen hinreichende Menge an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Verbindung bildet ein weisses Kristallpulver, das sich in Wasser sehr leicht, auch in absolutem Alkohol löst, jedoch nicht in Äther und Aceton.

Die ausgeführten Analysen ergaben für das Produkt die Konstitution: $2\ C_6H_{12}N_4 \cdot Ca\ Cl_2 \cdot 6\ H_2O$.

Analysen:

0,2058 g Subst.: 0,2129 g CO_2, 0,1543 g H_2O;
0,1390 g „ : 27,2 ccm N (11°, 697 mm);
1,1408 g „ : 0,2687 g $Ca\ SO_4$;
0,6353 g „ : 0,1363 g H_2O (Kristallwasser).

	% C	% H	% N	% Ca
Gefunden:	28,21	6,7	21,60	7,91;
Berechnet auf $2\ C_6H_{12}N_4 \cdot CaCl_2 \cdot 6\ H_2O$:	28,83	7,27	22,44	8,02.

Das Kristallwasser wurde über Phosphorpentoxyd bestimmt:

Gefunden : 21,45 %
Berechnet auf obige Formel : 21,64 %

Auffallenderweise gibt Bariumchlorid mit Hexamethylentetraminlösung nicht den dichten Niederschlag eines Additionsproduktes wie Calciumchlorid, es bildet sich vielmehr bei längerem Stehen eine geringe weisse Trübung, die sich auch nach langer Zeit nur schwer absetzt.

9. Hexamethylentetraminquecksilbercyanid

$C_6H_{12}N_4 \cdot 3\ Hg\ (CN)_2 \cdot 1^1/_2\ H_2O$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 25 g reines Quecksilbercyanid in 325 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst und zu dieser konzentrierten Lösung des Salzes nach dem Abkühlen eine gleichfalls konzentrierte wässerige Lösung von 14 g Hexamethylentetramin unter Umrühren zugegeben. Der sofort entstehende weisse Niederschlag setzt sich nach einigem Stehen klar am Boden des Becherglases ab. Derselbe wird dann auf der Nutsche abgesaugt, einige Male mit Wasser gewaschen, hernach auf Ton von anhaftendem Wasser befreit und an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die hexagonalen Kristalle des Additionsproduktes besitzen die Löslichkeit des Quecksilbercyanides, sind in heissem

Wasser sehr leicht, schwerer löslich dagegen in absolutem Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton. Beim Erhitzen im Reagensglase tritt Verkohlung ein und zugleich bildet sich unter Entwicklung von Cyan im kälteren Teil des Reagensrohres ein Quecksilberspiegel.

Nach den ausgeführten Analysen kommt dem Körper die Konstiiution $C_6H_{12}N_4 \cdot 3\,Hg(CN)_2 \cdot 1^1/_2\,H_2O$ zu.

Zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes wurde eine abgewogene Menge der Substanz über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Das Quecksilber lässt sich bei Ausführung der Analyse, wie schon Moschatos und Tollens[33]) angeben, nicht direkt mit Schwefelwasserstoff bestimmen, weil beim Ansäuern Formaldehyd und schliesslich Thioformaldehyd entsteht, welcher von dem Quecksilbersulfid schwer zu trennen ist. Einfacher lässt sich das Quecksilber auf elektrolytischem Wege bestimmen, indem man der auf etwa 150 ccm verdünnten Lösung von annähernd 1 g der Substanz zwei bis drei Kubikcentimeter konzentrierte Salpetersäure zugibt und bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Strom von 0,05—0,1 Ampére und bei einer Spannung von 4—5 Volt elektrolysiert. Das Metall wird im Exsikkator, der geschmolzenes Kalihydrat und etwas Quecksilber enthält, getrocknet.

Die von Grützner[34]) erhaltene Verbindung, deren Gehalt an Quecksilber durch Glühen mit Ätzkalk im Verbrennungsrohr festgestellt wurde, enthielt 64,82—64,95 % Quecksilber. Der genannte Autor vermutete in dem Produkt das mit wenig Quecksilbercyanid verunreinigte Salz $C_6H_{12}N_4 \cdot Hg(CN)_2$, für das sich 62, 11 % Quecksilber berechnet. Nach den von mir ausgeführten Analysen kommt der Verbindung wie sie oben erhalten wurde, die Zusammensetzung

$$C_6H_{12}N_4 \cdot 3\,Hg(CN)_2 \cdot 1^1/_2\,H_2O \text{ zu.}$$

Analysen:

0,1356 g Subst.: 18,4 ccm N (18°, 727 mm);
0,2512 g „ 34,8 ccm N (19°, 713 mm);
0,1974 g „ : 0,1072 g CO_2, 0,0270 g H_2O;
0,8011 g „ : 0,5178 g Hg.
0,9165 g „ : 0,0287 g H_2O (Kristallwasser).

33) Ann. 272 (1893) 277.
34) Arch. Pharm. 236 (1898) 377.

	% C	% H	% N	% H	% Hg
Gefunden:	14,81	1,65	15,23; 15,20	3,13; 3,11	64,63; 64,60
Berechnet auf $C_6H_{12}N_4 \cdot 3Hg(CN)_2 \cdot 1^1/_2 H_2O$:	14,22	1,63	15,16	2,93	64,99.

10. Ein Versuch zur Darstellung von Hexamethylentetraminbenzoperoxyd.

Zur Darstellung von Hexamethylentetraminbenzoperoxyd wurden zwei Wege eingeschlagen. Einerseits wurde versucht, durch Vereinigung der Komponenten direkt die Doppelverbindung zu erhalten, anderseits das Hexamethylentetraminbenzoylchlorid in der Kälte mittels Natronlauge und Perhydrol in die gewünschte Verbindung überzuführen. L. Hartung[35]) erhielt letztere Verbindung aus einer heissen Lösung von trockenem Hexamethylentetramin in Benzol und aus Benzoylchlorid als einen in heissem Alkohol schwer, in Äther und Benzol unlöslichen Niederschlag.

Die auf diese Weise von mir dargestellte Verbindung bildete nach zweitägigem Stehen im Exsikkator eine hornartige Masse, die an der Luft klebrig wurde. Sie war in kaltem Methyl- und Äthylalkohol schwer, in heissem dagegen leicht löslich und konnte daraus durch viel Äther als weisses Pulver gefällt werden. Der Schmelzpunkt liess sich nicht genau feststellen.

Ein Reaktionsversuch der Substanz mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkalilauge verlief ohne Resultat. Ebenso gab Benzoperoxyd, in heissem Benzol gelöst, mit Hexamethylentetramin keinen Niederschlag.

Anschliessend daran dehnte ich meine Versuche auch auf das Nitrobenzoylchlorid, bezw. Phtalyl- und Succinylchlorid aus.

Versetzt man eine Lösung von Hexamethylentetramin in Benzol mit m-Nitrobenzoylchlorid, so entsteht ein Niederschlag, der nach dem Absaugen an der Luft bald klebrig wird. Er löst sich in Methyl- und Äthylalkohol, nicht in Äther, Aceton, Ligroin und Benzol. Die Analyse ergibt für die Zusammensetzung

$$C_6H_{12}N_4 \cdot C_6H_4NO_2 \cdot CO\,Cl$$

nur annähernd stimmende Werte, da die Substanz sehr

35) J. prakt. Chem. (2) 46 (1892) 1.

hygroskopisch ist. Mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronlauge entstand eine Verbindung, die sich sehr rasch zersetzte.

Phtalyl- und Succinylchlorid lieferten weisse Fällungen mit in Benzol gelöstem Hexamethylentetramin. Fügt man unter Umrühren zu etwa 3 g in wasserfreiem Benzol gelöstem Hexamethylentetramin etwas überschüssiges Phtalylchlorid, so entsteht sofort ein gallertartiger Niederschlag, der nach kurzem Stehen schnell abfiltriert, mit warmem, wasserfreiem Benzol gewaschen und im Exsikkator getrocknet wurde. Die so erhaltene weisse hornartige Substanz löst sich leicht in Wasser, Alkohol und Äther, nicht in Aceton und Benzol. Sie zeigt sich äusserst hygroskopisch und besitzt nach den ausgeführten Analysen die Zusammensetzung

$$C_6H_{12}N_4 \cdot C_6H_4 \begin{matrix} C\,Cl_2 \\ C\,O \end{matrix} > O.$$

Das Produkt mit Succinylchlorid wurde infolge seiner klebrigen Beschaffenheit nicht weiter untersucht.

III.

Ueber die Einwirkung von Säuren auf Natriumthiosulfat bei Gegenwart von Formaldehyd.

A. W. Hofmann[36]) war der erste, welcher geschwefelten Formaldehyd darstellte; er benützte hiezu eine mit konzentrierter Salzsäure versetzte Formaldehydlösung und leitete Schwefelwasserstoff ein. Später hat Vanino[37]) gefunden, dass Thioform in guter Ausbeute auch aus Formaldehyd, Salzsäure und Natriumthiosulfat entsteht.

Über den Mechanismus der Reaktion sind verschiedene Ansichten zulässig. Die Bildung von Trithioformaldehyd lässt sich erklären:

1) Durch die Annahme der Bildung einer intermediären Oxymethylenthioschwefelsäure und deren Zerfall in Schwefelsäure und Trithioformaldehyd;
2) durch die Annahme, dass Schwefel direkt in Formaldehyd eintritt;
3) durch die Annahme, dass die freie Thioschwefelsäure zerfällt in Schwefelwasserstoff, welcher Thioform bildet und Schwefelsäure (Vaubel[38]) bezw Schwefeldioxyd und Sauerstoff (Vortmann[39]).

1.

Vanino nahm zur Erklärung der Thioformbildung die Entstehung von Natriumoxymethylenthiosulfat von der Zusammensetzung

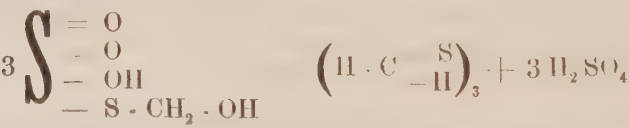
an, aus welchem dann durch Abspaltung Thioformaldehyd entsteht:

36) Ann. 145 (1868) 360; Ber. 2 (1869) 152.
37) Ber. 35 (1902) 3251.
38) Ber. 22 (1889) 1686 und 2703.
39) Ber. 22 (1889) 2307.

Diese Annahme bestätigte später O. Schmidt[40]) durch die Darstellung eines Anhydroformaldehyddimethyl-p-phenylendiaminmerkaptans, mit dem die Formaldehydthioschwefelsäure das prachtvoll kristallisierende Salz

liefert.

Auch seine Untersuchungen[41]) über das Verhalten der wässerigen Lösung in Gegenwart von Formaldehyd und Salzsäure in Bezug auf die Schnelligkeit der Schwefelabscheidung und der langsamen Einwirkung von Jod beweisen deutlich die Existenz einer Formaldehydthioschwefelsäure. Ein weiteres Argument für die intermediäre Existenz der Formaldehydthioschwefelsäure ist die von Vanino beobachtete langsame Abscheidung von Thioform. Gerade diese allmähliche und wie unten gezeigt wird, erst nach mehrstündigem Stehen quantitative Abscheidung lässt auf die intermediäre Existenz der Oxymethylenthioschwefelsäure schliessen, die nach Schmidt in saurer Lösung ziemlich beständig ist. Nach diesem Autor verläuft die Zersetzung der Formaldehydthioschwefelsäure nach folgender Gleichung:



Die von mir ausgeführten Analysen haben ergeben, dass ein Reaktionsverlauf eintritt, welcher der oben angegebenen Umsetzung quantitativ entspricht und dass bei der Reaktion weder eine Spur von schwefliger Säure noch von Schwefelwasserstoff auftritt.

12,411 g reines, sulfatfreies Natriumthiosulfat wurden in etwa 25 ccm Wasser gelöst, 12 ccm 36 %ige Formaldehydlösung unter Umrühren und dann 20 ccm konzen-

40) Ber. 39 (1906) 2413.
41) Ber. 40 (1907) 865.

trierte reine Salzsäure zugegeben. Als nach einigem Stehen noch keine Abscheidung eintrat, wurden weitere 40 ccm konzentrierte Salzsäure zugefügt. Unter gelindem Erwärmen begann sofort reichliche Thioformausscheidung.

Nach 24 stündigem Stehen wurde auf einem gewogenen Filter abfiltriert und solange mit heissem Wasser gewaschen, bis eine Probe des Filtrates mit Chlorbarium keine Trübung mehr zeigte. Dann wurde das Thioform mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion gewaschen und bei 60° getrocknet. Ausbeute 2,2492 g d. i. 99,59 % Thioform.

Die Schwefelsäurebestimmung ergab 11,6231 g $BaSO_4$ d. i. 99,60 % Schwefelsäure.

Bei Anwendung von 20 %iger Salzsäure erfolgte die vollständige Abscheidung des Thioforms erst nach mehrtägigem Stehen. Die Abscheidung wird also durch Anwendung von überschüssiger konzentrierter Säure beschleunigt.

Auch bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung (30 ccm) statt konzentrierter Salzsäure findet Ausscheidung von Thioform statt und zwar schon nach Zugabe von 1 ccm Säure. Die Ausbeute ist gleichfalls fast theoretisch.

Versuche, unter Anwendung von Alkohol, Äther, Aceton, Essigäther, sowie von Kalcium- und Bariumthiosulfat ausgehend, die Oxymethylenthioschwefelsäure zu isolieren, hatten keinen Erfolg.

2.

Um nachzuweisen, ob Formaldehyd mit Schwefel direkt reagiert, eine Annahme, welche an sich schon wenig Wahrscheinlichkeit hat, wurde sowohl elementarer wie kolloider Schwefel mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der Erfolg war ein negativer. Ebenso blieb der Versuch im Einschlussrohr bei einer Temperatur von 120—240° ohne Erfolg[42]). Auch ein Versuch mit Schwefel im Entstehungszustande führte nicht zum gewünschten Ziele.

42) Bei diesem Versuche treten oft starke Explosionen auf.

3.

Um zu eruieren, ob die Bildung von Schwefelwasserstoff aus dem Thiosulfat das Entstehen von Thioform veranlasst, wurden nachstehende zwei Versuche angestellt, denen ich folgendes vorausschicken möchte:

Nach W. Vaubel [43]) geben ausser anderen Säuren z. B. Ameisensäure, Essigsäure, Chlor-Brom-Jod-Fluorwasserstoffsäure, Salpetersäure, schweflige Säure, verdünnte Schwefelsäure, Phosphorsäure sowohl in verdünnter als konzentrierter Lösung, mit festem, reinem Thiosulfat zusammengebracht, in der Kälte wie beim Erhitzen nur Schwefel- und Schwefeldioxydentwicklung Dagegen geben z. B. Buttersäure, Oxalsäure, Weinsäure, Schwefelsäure (von mindestens 84 %) ausser Schwefel und Schwefeldioxyd noch grössere oder geringere Mengen von Schwefelwasserstoff.

Ich habe nun mit diesen Säuren Versuche angestellt, ob bei Einwirkung derselben auf konzentrierte Natriumthiosulfatlösung bei Gegenwart von viel Formaldehyd Thioformbildung stattfindet oder nicht. Folgende Säuren gaben auch nach vieltägigem Stehen weder Thioformbildung noch Schwefelabscheidung, während bei Abwesenheit von Formaldehyd sofort und reichlich Schwefel ausfällt:

1) Ameisensäure
2) Essigsäure (verdünnte und konzentrierte)
3) Buttersäure
4) Oxalsäure
5) Weinsäure
6) Trichloressigsäure
7) Jodwasserstoffsäure (1,96)
8) schweflige Säure
9) Schwefelsäure (20 %ig)
10) Phosphorsäure (verdünnte und konzentrierte).

Dagegen trat unter gleichen Umständen Abscheidung von Thioform ein bei:

1) Fluorwasserstoffsäure (75 %ig)
2) Chlorwasserstoffsäure (konzentriert)

43) Ber. 22 (1889) 1686 und 2703.

3) Bromwasserstoffsäure (66 %ig, geringe Menge von Thioform)
4) Salpetersäure etwa (20 %ig)[44])
5) Schwefelsäure (konzentriert).

Auch diese Beobachtung bildet ein weiteres Argument dafür, dass bei Gegenwart von Ameisensäure und den folgenden Säuren intermediär Formaldehydthioschwefelsäure gebildet wird, die bei Gegenwart sehr starker Säuren im Überschuss, wie Salzsäure, alsbald in Thioform und Schwefelsäure zerfällt.

Nach Vaubel[45]) zerfällt die freie Thioschwefelsäure in Schwefelwasserstoff und Schwefeltrioxyd, nach der Gleichung:

$$H_2S_2O_3 = H_2S + SO_3,$$

nach der Ansicht Vortmanns[46]) aber zerfällt sie zunächst in Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff nach der Gleichung:

$$H_2S_2O_3 \quad SO_2 + O + H_2S.$$

Würde nun der durch Zersetzung der Thioschwefelsäure entstehende Schwefelwasserstoff mit Formaldehyd Thioform bilden und letzteres nicht aus Formaldehydthioschwefelsäure entstehen, so müsste wohl ohne Zweifel die Thioformbildung sowohl bei den oben angeführten Säuren als auch bei den zwei folgenden Versuchen in mehr oder minder gleichem Zeitraume verlaufen. Dieses ist aber nicht der Fall, es macht sich im Gegenteil eine auffallende Zeitdifferenz bemerkbar.

Bei dem einen Versuche wurden 12,411 g reines Natriumthiosulfat in wenig Wasser gelöst und nach Zugabe von etwa 15 ccm 36%igem Formaldehyd mit etwa 80—100 ccm 20 %iger Salzsäure versetzt.

Bei dem zweiten Versuche wurde zu 15 ccm 36 %igen Formaldehyd ebensoviel Salzsäure wie oben und in der Kälte gesättigtes Schwefelwasserstoffwasser zugegeben, welches soviel Schwefelwasserstoff enthielt als die angegebene

44) Konzentrierte Salpetersäure gibt nach Vanino (Ber. 32 [1899] 1392) schon bei gewöhnlicher Temperatur stürmische Stickstoffdioxydentwicklung.

45) Ber. 22 (1889) 1686 und 2703.

46) Ber. 22 (1889) 2307.

Menge Thiosulfat beim ersten Versuche zu liefern imstande wäre.

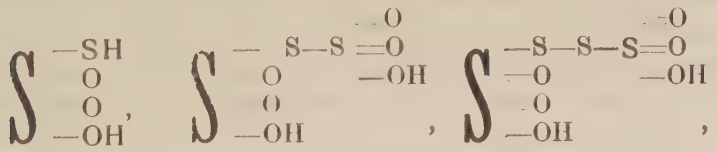
Bei dem ersten Versuche trat erst nach mehreren Tagen eine allmähliche Trübung und schliesslich Thioformabscheidung ein, während beim zweiten Versuche schon nach mehreren Stunden eine weisse Trübung erfolgte. Auch diese Versuche machen also die intermediäre Existenz der Formaldehydthioschwefelsäure sehr wahrscheinlich. Die Bildung von Thioform aus Thiosulfat und Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure macht die Annahme Vortmann's betreffend den Zerfall der Thioschwefelsäure in schweflige Säure, Sauerstoff und Schwefelwasserstoff sehr illusorisch; denn würde Sauerstoff entstehen, so könnte durch denselben nicht nur eine Oxydation des Schwefeldioxyds, sondern auch des Schwefelwasserstoffes und Formaldehydes erfolgen, wodurch die Reaktion an und für sich beeinflusst werden würde.

IV.

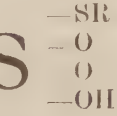
Ueber die Einwirkung von Salzsäure auf polythionsaure Salze bei Gegenwart von Formaldehyd.

Da die Polythionsäuren nahe verwandt sind mit der Thioschwefelsäure, so schien es nicht uninteressant, Salzsäure auf polythionsaure Salze bei Gegenwart von Formaldehyd einwirken zu lassen. Dabei ergab sich, dass aus der Dithionsäure mit genannten Reagentien kein Thioform entsteht, was voräuszusehen war, da diese keinen zweiwertigen Schwefel enthält; hingegen liess sich bei allen anderen Polythionsäuren die Bildung von Thioform konstatieren.

Vom Reaktionsverlauf kann man sich, wie mir scheint, folgende plausible Vorstellung machen. Vergleicht man die Strukturbilder der Thioschwefelsäure und die der Polythionsäuren



so sieht man, dass sich alle diese Formeln auf das gemeinsame Schema



vereinigen lassen, in welchem R sowohl H als auch $-SO_3H$, $-S_2O_3H$, $-S_3O_3H$ etc. bedeuten kann.

Dementsprechend scheint es sehr wahrscheinlich, für die Bildung des Thioforms aus Thioschwefelsäure und aus den Polythionsäuren, welche zweiwertigen Schwefel enthalten, einen analogen Reaktionsverlauf anzunehmen. Da

nach dem, was über die Bildung des Thioformaldehydes aus Thioschwefelsäure gesagt wurde, hervorgeht, dass offenbar der schliesslichen Bildung des Thioformaldehydes als primäre Reaktion eine Addition im Sinne der allgemeinen Bisulfitaddition vorausgeht, so scheint es mir sehr wohl sinngemäss, eine solche Anlagerung auch bei der Wechselwirkung zwischen den Polythionsäuren und Formaldehyd anzunehmen.

Man kommt hiebei zu folgender Formulierung der Reaktionsvorgänge:

I. $$S\begin{matrix}-SO_3H\\-SO_3H\end{matrix} + H_2CO = S\begin{matrix}-SO_3H\\-SO_3CH_2OH\end{matrix}$$

II. $$3\,S\begin{matrix}-SO_3H\\-SO_3CH_2OH\end{matrix} + 3\,H_2O = (CH_2S)_3 + 6\,H_2SO_4 .$$

Für die Formulierung der höheren Polithionsäuren würde die Formulierung der ersten Phase der Reaktionsgleichung I entsprechen, während bei der zweiten Reaktion naturgemäss noch Schwefel als Nebenprodukt entstehen muss.

Immerhin erscheint es mir zweckdienlich, noch auf eine andere Möglichkeit des Reaktionsverlaufes bei den Polythionsäuren hinzuweisen, die eine noch viel einfachere Formulierung der Umsetzung gestattet. Nimmt man nämlich an, dass z. B. in der Trithionsäure der zweiwertige Schwefel eine ähnliche Reaktionsfähigkeit besitzt wie im Schwefelwasserstoff, so lässt sich der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergeben;

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!\!>C=O + S\begin{matrix}-SO_3H\\-SO_3H\end{matrix} + H_2O = H_2CS + 2\,H_2SO_4 .$$

Für diese Auffassung spricht, wie nicht zu verkennen ist, die glatte und quantitative Bildung der aus obiger Reaktion hervorgehenden Endprodukte Thioform und Schwefelsäure. Dagegen ist nicht zu verkennen, dass bei der Erklärung der Bildung von Thioform aus Tetra- und Pentathionsäure nach obigem Schema eine Schwierigkeit insofern auftritt, als der in genannten Säuren gleichartig gebundene zweiwertige Schwefel nur partiell in den Aldehyd eintritt, zum Teil dagegen als elementarer Schwefel zur Abscheidung kommt.

Experimentelles.

Versetzt man eine konzentrierte Lösung von dithionsaurem Natrium mit überschüssigem Formaldehyd und gibt dazu konzentrierte Salzsäure, so tritt auch nach längerem Stehen keine Trübung der Lösung ein.

Anders verhält sich trithionsaures Natrium, welches sich nach R. Wilstätter[47]) aus Natriumthiosulfat und Perhydrol leicht bereiten lässt. Etwa 13 g auf diese Weise bereitetes Natriumtrithionat wurden mit 20 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt (Salzsäure, selbst konzentrierte, zersetzt die freigemachte Trithionsäure nicht). Nach etwa fünf Minuten tritt Geruch und Abscheidung von Thioformaldehyd ein. Das abfiltrierte und bei 60° getrocknete Thioform wog 4,5 g (statt 4,6 g). Im Filtrate wurde die Schwefelsäure bestimmt. Erhaltenes Bariumsulfat: Annähernd 24 g statt 25,48 g.

Wie trithionsaures Natrium verhielt sich unter den gleichen Umständen auch Natriumtetrathionat. Dasselbe wurde in bekannter Weise[48]) aus Jod und Thiosulfat bereitet. Nach den hiebei gemachten Erfahrungen sei hier die Darstellungsweise näher beschrieben:

Etwa 50 g sehr fein gepulvertes, reines Natriumthiosulfat werden in einer Flasche von 500 ccm Inhalt mit 25 g Jod, das im Mörser fein gepulvert wurde und mit 50 ccm absolutem Alkohol versetzt. Die breiige Mischung wird bei gewöhnlicher Temperatur mit Hilfe der Schüttelmaschine in fortgesetzter Bewegung erhalten, bis nach etwa zwei Tagen vollkommene Entfärbung eingetreten ist. Dann setzt man etwas gepulvertes Jod hinzu, bis die Färbung bleibt, und dann 100 ccm absoluten Alkohol. Das abgeschiedene Salz wird mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Äther auf der Nutsche gewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit nach Zusatz von etwas Wasser und Ammoniak durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird. Dann wird nach nochmaligem Waschen mit Äther auf Filtrierpapier an der Luft getrocknet. Nach Verlauf von etwa ¾ Stunde wird

47) Ber. 36 (1903) 1831.

48) Rose-Finkener, Handb. der analyt. Chem. 6. Aufl. II, 629.

das Salz in etwa 50—60 ccm Wasser in der Kälte unter Umrühren in einem geräumigen Becherglase gelöst. Dieser Lösung fügt man etwas in Alkohol gelöstes Jod hinzu, bis die Färbung bleibt und fällt dann durch Zusatz von etwa 350 ccm absolutem Alkohol und ebensoviel Äther. Nach kurzem Stehen wird das Salz auf der Nutsche abgesaugt und mit Alkohol und Äther, zuletzt nur mit Äther gewaschen. Hat nach kurzer Zeit das weisse Salz den Geruch nach Äther verloren, so wird es in einer gut schliessenden Flasche aufbewahrt und wo möglich bald verarbeitet.

15 g auf diese Weise bereitetes Natriumtetrathionat wurden in 50 ccm Wasser gelöst und nach Zugabe von ebensoviel 36%igem Formaldehyd zur klaren Lösung 150 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben. (Konzentrierte Salzsäure zersetzt die Tetrathionsäure nicht, sondern macht sie haltbarer[49]). Nach wenigen Minuten beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben, nach etwa einer Stunde bildet sich ein weisser Niederschlag, unter Verbreitung von Thioformgeruch. Nach 24 stündigem Stehen setzt sich Schwefel als zähe gelbe Masse ab. Die Menge des abgeschiedenen Schwefels betrug etwa 1 g. Die in dem trüben Filtrat bestimmte Schwefelsäure gab 25,12 g Bariumsulfat (berechnet 25,48 g).

49) Z. phys. Chem. 19 (1896) 287.

V.

Selenaldehyde.

Die Untersuchung der Einwirkung verschiedener Säuren auf Natriumthiosulfat und die dabei auftretende Bildung von Thioformaldehyd lenkte die Aufmerksamkeit auf die geschwefelten Aldehyde im allgemeinen. Eingehende Untersuchungen über Thioaldehyde sowohl in der Fettreihe wie in der aromatischen Reihe wurden schon früher angestellt. Es wurde nun versucht, Aldehyde darzustellen, die an Stelle des Sauerstoffes Selen enthalten, ein Element, das auf Grund seiner Stellung in der Reihe des periodischen Systems viele analoge Verbindungen zu bilden vermag. Eine Umschau in der Literatur zeigte, dass bei der in jüngster Zeit ziemlich stark vermehrten Zahl organischer Selenverbindungen Selenaldehyde noch nicht dargestellt waren. Die folgenden Untersuchungen wurden von mir naturgemäss in Anlehnung an die Arbeiten über die Darstellung der Thioaldehyde ausgeführt, wie sie Marckwald, Klinger, Wohl und Baumann & Fromm beschrieben haben, wovon ich das Wichtigste hier kurz anführen will.

Aus einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Formaldehydlösung erhielt A. W. Hofmann[50]) durch Erhitzen mit Salzsäure den Thioparaformaldehyd vom Schmelzpunkte 218°, welcher schon früher von Girard[51]) aus Schwefelkohlenstoff mittels Zink und Salzsäure erhalten worden war. Husemann[52]) hatte ihn seiner Zeit aus Methylenjodid und Natriumsulfid und Hofmann[53]) aus Thiocyansäure und nascierendem Wasserstoff erhalten. Im Jahre 1902 zeigte Vanino[54]), dass sich die Bildung von Thioformal-

50) Ann. 145 (1868) 360; Ber. 2 (1869) 152.
51) Ann. 100 (1856) 306.
52) Ann. 126 (1863) 294.
53) Zeitschr. f. Chemie (2) 4,689.
54) Ber. 35 (1902) 3251.

dehyd aus Natriumthiosulfat und Formaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure glatt vollzieht. Einen polymeren Thioformaldehyd, dessen Molekulargewicht unbekannt ist, erhielt Wohl[55]) bei zehnstündigem Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Hexamethylentetramin (Smp. 175°). Nach den Untersuchungen Baumanns[56]) über die Thioaldehyde hat sich gezeigt, dass aus Formaldehyd unter den Bedingungen, bei welchen aus anderen Aldehyden isomere Thioaldehyde gebildet werden, stets nur ein und derselbe Trithioformaldehyd entsteht.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung von Acetaldehyd, so scheidet sich am Boden des Gefässes ein wasserhelles Oel ab. Dasselbe besteht nach Weidenbusch[57]) aus einer Verbindung von Sulfaldehyd und Schwefelwasserstoff, nach Pinner[58]) aus Aldehyd und Sulfaldehyd von unbestimmter Zusammensetzung. Durch fortgesetzte Behandlung mit Schwefelwasserstoff lässt sich schliesslich ein sauerstoffreies Produkt gewinnen, dem nach Weidenbusch die Zusammensetzung 6 $(C_2H_4S)\cdot H_2S$, nach Klinger die Formel 8 $(C_2H_4S)\cdot H_2S$ zukommt. Nach E. Baumann[59]) ist in dem öligen Produkt keine Spur von Trithioaldehyden enthalten; diese werden aus dem Oel immer erst durch Schwefelwasserstoff bezw. Wasserabspaltung gebildet.

Der Trithioacetaldehyd tritt in nicht weniger als drei Modifikationen auf, welche dasselbe Molekulargewicht besitzen und als α- β- und γ-Trithioacetaldehyd unterschieden werden. Klinger[60]) stellte die α- und β-Modifikation dar durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in schwach bezw. stark saure Aldehydlösung. Nach Baumann & Fromm[61]) erhält man β-Trithioaldehyd, wenn man den käuflichen Acetaldehyd mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt,

55) Ber. 19 (1886) 2345.
56) Ber. 23 (1890) 60.
57) Ann. 66 (1848) 158.
58) Ber. 4 (1871) 257.
59) Ber. 23 (1890) 60.
60) Ber. 11 (1878) 1023.
61) Ber. 22 (1889) 2600.

welcher zuvor mit Chlorwasserstoffgas gesättigt wurde, und dann in die Mischung Schwefelwasserstoff einleitet. Die α-Modifikation entsteht als Hauptprodukt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Mischung gleicher Teile Aldehyd, Wasser und starker Salzsäure. Es bildet sich also beim Einwirken von Schwefelwasserstoff auf Acetaldehyd je nach der Konzentration der angewandten Salzsäure in wechselnder Menge der α-Trithioacetaldehyd vom Schmelzpunkt 101° u der β-Trithioacetaldehyd vom Schmelzpunkt 125—126° und zwar entstehen stets beide nebeneinander. Den γ-Trithioaldehyd erhielt M. Marckwald[62]) bei der Zersetzung des rhodanwasserstoffsauren Thialdins durch siedendes Wasser (Smp. 76°).

Klinger[63]) stellte ausser den zwei Modifikationen des Thioacetaldehydes auch den α- und β-Thiobenzaldehyd dar: den α-Thiobenzaldehyd (Smp. 83—85°) erhielt er beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Bittermandelöl, und den β-Thiobenzaldehyd (Smp. 225—226°) aus der α-Modifikation durch Einwirken von Jod oder Jodäthyl. E. Baumann und E. Fromm[64]) stellten den γ-Thiobenzaldehyd her und zwar auf folgende Weise: Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine Mischung von Benzaldehyd und alkoholischer Salzsäure, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Kristallbrei, welcher ein Gemenge von β- und γ-Thiobenzaldehyd darstellt. Zu deren Trennung kocht man die abgesaugte Kristallmasse mit Benzol aus, bis fast alles gelöst ist. Beim Erkalten der Benzollösung kristallisiert der β-Thiobenzaldehyd aus, während die γ-Modifikation in Lösung bleibt, aus welcher er beim Verdunsten in spitzen Nadeln vom Schmelzpunkt 166—167° zu erhalten ist.

Ich habe nun versucht, in entsprechender Weise den Thioaldehyden analog Selenaldehyde darzustellen und zwar sowohl in der aliphatischen wie in der aromatischen Reihe.

Vor Ausführung der Versuche sei hier auf einige Schwierigkeiten hingewiesen, welche die Darstellung von

62) Ber. 19 (1886) 1826.
63) Ber. 9 (1876) 1895; 10 (1877) 1877.
64) Ber. 22 (1889) 2600.

Selenaldehyden mit sich bringt: Einmal ist das Selenwasserstoffgas nicht so leicht zugänglich wie Schwefelwasserstoff; dann kommt in Betracht, dass beim Arbeiten mit Selenwasserstoff sich leicht die äusserst schädlichen Eigenschaften des Gases, welches an Giftigkeit und üblen Geruch den Schwefelwasserstoff noch weit übertrifft, bemerkbar machen. „Anfangs ähnlich wie Schwefelwasserstoff riechend, bewirkt es", wie Berzelius[65]) schreibt, „beim Einatmen Trockenheit und eine stechende zusammenziehende und schmerzhafte Empfindung in allen Teilen der Nasenschleimhaut; durch eine erbsengrosse Blase des Gases werden die Augen heftig entzündet, das Geruchsvermögen für mehrere Stunden aufgehoben und momentan heftige Kopfschmerzen und ein 14 Tage anhaltender Schnupfen und trockener, peinlicher Husten hervorgebracht." Es ist darum notwendig, alle Arbeiten mit Selenwasserstoff unter einem gut wirkendem Abzuge auszuführen. Ich möchte hier eine verhältnismässig sehr einfache Methode zur Darstellung von Selenwasserstoff angeben, wie ich ihn bei allen folgenden Versuchen mir verschaffte: Man zersetzt Aluminiumselenid bei gewöhnlicher Temperatur mit Wasser. Letzteres stellt man sich auf folgende Weise her:[66])

Etwa 100 g des durch Oxydation mit Salpetersäure und nachheriges Fällen mit schwefliger Säure gereinigten käuflichen Selens werden in fein gepulvertem Zustande mit überschüssigem Aluminiumstaub (etwa 50 -60 g, mit Äther entölt) innig gemengt. Erhitzt man dieses Gemisch in einer sorgfältig, getrockneten, schwer schmelzbaren Retorte mit der Bunsenflamme, so erfolgt unter starkem Erglühen und Wärmeentwicklung die Vereinigung der beiden Elemente. Ist die Reaktion vorüber, so verschliesst man die Retorte mit einem Stopfen und lässt erkalten. Dieselbe wird dann zerschlagen, die rotbraune Masse im Mörser rasch zerkleinert und in trockenen, gut schliessenden Gefässen aufbewahrt.

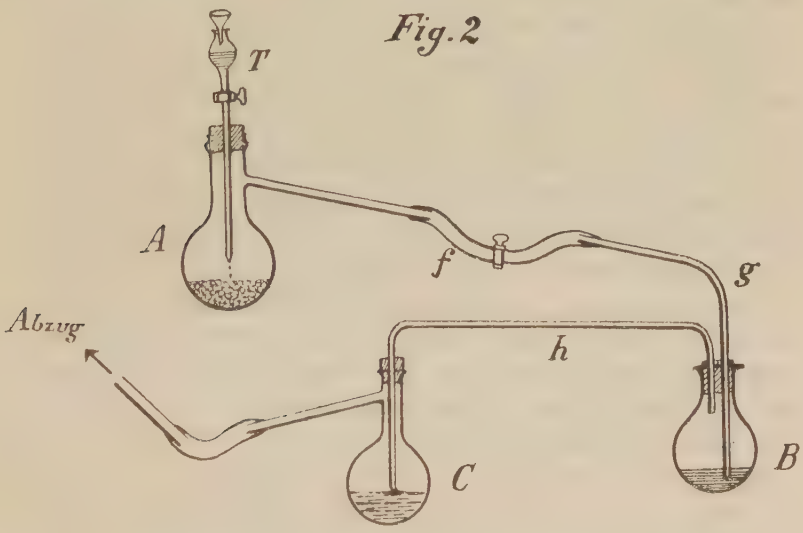
Bei ständigem Arbeiten mit Selenwasserstoff ist es zweckmässiger, käufliches Aluminiumselenid in Portionen

65) Lehrb. d. Chemie, 5. Originalaufl. 2 (1856) 212.
66) P. Sachs, Inaug.-Diss. München 1913.

von 20—25 g zu beziehen. Die Darstellung des Gases bei den folgenden Versuchen habe ich folgendermassen ausgeführt:

Man bringt unter einem gut wirkendem Abzuge Aluminiumselenid in erbsengrossen Stücken rasch in den gut getrockneten Fraktionierkolben A von 200—250 ccm Inhalt und verschliesst denselben mittels eines Gummistopfens,

Fig. 2



in dem sich der Tropftrichter T befindet; derselbe ist mit destilliertem Wasser gefüllt, sein Hahn gut eingefettet. Das Ansatzrohr des Kolbens A ist mittels eines starken Gummischlauches f mit dem Glasrohr g verbunden, dessen Ende bis auf den Boden des kurzhalsigen, etwa 200 ccm fassenden Kölbchens B reicht, welch letzteres mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen versehen ist. Das Glasrohr h, welches 1 cm unter diesem Gummistopfen endet, führt zu dem Kolben C. Das unten schräg abgeschnittene Glasrohr h taucht in die in C befindliche Kaliumkarbonatlösung etwa 1 mm tief ein. Durch die Pottaschelösung wird der bei etwa übermässiger Gasentwicklung aus B entweichende Selenwasserstoff absorbiert. Will man die Gasentwicklung unterbrechen, so zieht man das Glasrohr g und h hoch, dass beide die Flüssigkeitsoberfläche

in B bezw. C nicht mehr berühren. Das Ansatzrohr des Kolbens C führt mittels eines Gummischlauches und eines langen, nach oben gerichteten Glasrohres ins Freie.

Die Selenwasserstoffentwicklung lässt sich mittels einer am Gummischlauch f angebrachten Klemmschraube leicht so regulieren, dass in der Minute etwa 30—40 Gasblasen die Flüssigkeit in B passieren. Wird die Gasentwicklung, nachdem man zuerst 2—3 Tropfen Wasser aus dem Tropftrichter hat zufliessen lassen, ziemlich träge, so gibt man wiederum etwa 2—3 Tropfen Wasser zu. Ist der Gasdruck im Innern des Gefässes noch zu gross, so steigen bei vorsichtigem Öffnen des Tropftrichterhahnes im Röhrchen des Trichters Gasblasen auf. Wartet man, bis der Druck im Innern kleiner geworden ist, so fliesst beim Öffnen des Hahnes Wasser nach unten. Ist das Aluminiumselenid fast zersetzt, wobei es unter Aufblähen sich in ein grauschwarzes Pulver verwandelt, so lässt man mehr Wasser zufliessen und erwärmt zugleich mit gelinder Flamme, damit nicht die Flüssigkeit aus dem Kolben B zurücksteigt. Zum Schluss kann man auch etwas verdünnte Salzsäure zufliessen lassen.

A. Selenaldehyde der Fettreihe.

1. Selenoformaldehyd.

Im Jahre 1902 zeigte Vanio, dass sich die Bildung von Thioformaldehyd aus Natriumthiosulfat und konzentrierter Salzsäure bei Gegenwart von Formaldehyd glatt vollzieht. Da keine dem Natriumthiosulfat entsprechende Selenverbindung existiert, versuchte ich nach der Hofmannschen Methode zu einer dem Thioformaldehyd entsprechenden Selenverbindung zu gelangen. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des hiezu nötigen Selenwasserstoffes dienten 20 g Aluminiumselenid, welches durch Wasser zersetzt wurde.

67) Ber. 35 (1902) 3251.

Beim Einleiten des Gases in etwa 20 ccm einer 36%igen Formaldehydlösung, die mit dem gleichen Volumen Wasser und ebensoviel Salzsäure versetzt war, entstand nach etwa $2^1/_2$—3 Stunden eine weisse Trübung. Nach zweitägigem Stehen setzte sich eine geringe Menge einer öligen Flüssigkeit und einer weissen festen Substanz ab, welche sich schwer trennen liess. Die äusserst übelriechende Flüssigkeit des Kolbens wurde im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure verdunstet, der Rückstand mit Alkohol und Äther gewaschen und wieder im Vakuum getrocknet. Es enstanden so in geringer Menge feine, weisse Nadeln, welche meist zu farnkrautartigen Gebilden vereinigt waren. Sie lösen sich etwas in Aceton und besitzen einen äusserst üblen Geruch. Der Schmelzpunkt ist unscharf, bei 195° schmilzt der grösste Teil. Nach den ausgeführten Analysen besitzt die Substanz nur annähernd die Zusammensetzung des Selenoformaldehydes.

Versetzt man dagegen 20—25 ccm einer Formaldehydlösung von obiger Konzentration mit dem dreifachen Volumen konzentrierter Salzsäure und leitet Selenwasserstoff ein, so beginnt die Trübung schon nach einstündigem Einleiten. Der nach 24 stündigem Stehen abgeschiedene Niederschlag wurde auf der Nutsche gesammelt, mit Alkohol und etwas Äther gewaschen, auf Ton getrocknet und schliesslich aus viel heissem Alkohol umkristallisiert. Die Substanz bildet säulenförmige Kristalle, welche lichtempfindlich sind und sich besonders bei der Einwirkung des Sonnenlichtes hellgrün färben. Sie lösen sich, wenn auch etwas schwer, in viel Alkohol; in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol sind sie unlöslich. Die äusserst geringe Löslichkeit in diesen und einer grossen Zahl anderer angewandter Lösungsmittel machte eine Molekulargewichtsbestimmung unmöglich. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 215°; die Ausbeute betrug ca. 50 Prozent.

Analysen:

0,2418 g Subst.: 0,1118 g CO_2, 0,0492 g H_2O; 0,2798 g Subst. verbrauchten nach der Selenbestimmungsmethode von Frerichs 59,58 ccm $^1/_{10}$ n-Rhodankaliumlösung statt 60,20 ccm.

	%C	%H	%Se
Gefunden:	12,61	2,26	84,52
Berechnet auf (CH_2Se):	12,88	2,14	84,98

2. Selenacetaldehyd.

Zur Darstellung von Selenacetaldehyd leitete ich Selenwasserstoff in etwas überschüssigen (8—10 ccm) käuflichen Acetaldehyd ein. Letzterer wurde zuvor mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt, der mit trockenem Chlorwasserstoffgas in der Kälte gesättigt war. Nach etwa zweitägigem Stehen wurde das erhaltene Produkt, welches aus farblosen Nadeln und einer braunroten, öligen Masse besteht, auf der Nutsche abgesaugt und mit absolulem Alkohol gewaschen. Löst man das Produkt in absolutem Alkohol bei 60° und lässt die Lösung bei dieser Temperatur bis auf ein geringes Volumen verdunsten, so bilden sich am Schalenrande feine, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkte 139°. Die Analyse ergab die folgenden Werte, welche der Formel $CH_3 \cdot C\,Se\,H$ entprechen:

0,1346 g Subst.: 0,1110 g CO_2, 0,0466 g H_2O;

	%C	%H	%Se
Gefunden:	22,49	3,84	73,70
Berechnet auf $CH_3 \cdot C\,Se\,H$:	22,38	3,76	73,88.

Die Seelenbestimmung wurde hier nach der Methode von Lyons und Shinn[68]) ausgeführt.

68) Anm: Betreffs der Selenbestimmung, die manchmal in organischen Substanzen Schwierigkeiten bietet, sei hier folgendes erwähnt: Nach H. Mayer (Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, Berlin 1903) dürfte es eine genaue, allgemein anwendbare Methode zur Bestimmung des Selens noch nicht geben. Meine Selenbestimmungen habe ich nach den Angaben von H. Frerichs (Arch. Pharm. 240 (1902) 656) und von R. E. Lyons und F. L. Shinn (J. Am. Chem. Soc. 24 [1902] 1087) ausgeführt. Die Frerichs'sche Methode, die gegenüber der zweiten den Vorzug der Kürze und leichteren Ausführung besitzt, sei darum mit einigen Ergänzungen hier angeführt. Etwa 0,2—0,3 g der Substanz, in einem Präparatengläschen mit etwas Silbernitrat überdeckt, wurde nach Carius mit 2—4 ccm roter, rauchender Salpetersäure unter Zusatz von 0,6—1 g Silbernitrat etwa 4 Stunden im Schiessofen auf 230—250°

Dunstet man die oben erwähnte alkoholische Lösung vollkommen ein, so hinterbleibt als Rückstand ein breiartiges, von zahlreichen Kristallen durchsetzes Produkt, das nach dem Umkristallisieren aus Aceton den Schmelzpunkt 123 124° zeigt. Die Ausbeute ist sehr gering. Nimmt man Chloroform als Kristallisationsmittel, so erhält man Kristalle vom Schmelzpunkt 117°.

Beim Einleiten von Selenwasserstoff in Acetaldehyd, der mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt ist, entsteht bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff lediglich ein äusserst übelriechendes, an den Wänden des Kolbens sich zäh festsetzendes Produkt. Beim Versuch, es zur Kristallisation zu bringen, hinterblieb stets nur eine zähe, ölige Masse. Diese Versuche ergeben also, dass wie beim Thioacetaldehyd auch hier je nach den Bedingungen verschiedene Modifikationen des Selenacetaldehydes entstehen.

B. Selenaldehyde der aromat. Reihe.

1. α-Selenbenzaldehyd.

Behandelt man eine Lösung von 21 g Benzaldehyd in 140 ccm absolutem Alkohol mit Selenwasserstoff, so nimmt die Flüssigkeit wenige Minuten nachher eine rote Färbung an, welche bei weiterem Einleiten noch tiefer wird. Nach kurzer Zeit nimmt die Lösung unter Abscheidung roter

erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Wasser in eine Porzellanschale gespült und auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft. Der weisse, schwach gelb gefärbte Rückstand wurde mit einigen Tropfen Wasser verrieben und dann mittels absoluten Alkohols auf ein Filter gebracht und mit absolutem Alkohol gewaschen, bis im Filtrat durch Salzsäure kein Silber mehr nachzuweisen war. Es waren etwa 250 300 ccm Alkohol nötig. Dann wurde das Filter samt Rückstand in einem Becherglase mit 20 ccm etwa 30%iger Salpetersäure erwärmt, mit 80 ccm Wasser versetzt und durch Kochen während 5 Minuten der Rückstand zur Lösung gebracht. Dann wurde nach Zugabe von 100 ccm Wasser und 1 ccm gesättigter Eisenammoniakalaunlösung in der Kälte mit $^1/_{10}$n-Rhodankaliumlösung titriert; 1 ccm $^1/_{10}$ n-Rhodankaliumlösung = 0,00395 g Selen (Se = 79).

Flocken eine gelbe Färbung an. Nach etwa 3—4 Stunden findet man auf dem Boden des Gefässes ein Öl von blutroter Farbe, über dem sich die gelbe alkoholische Flüssigkeit befindet. Man giesst letztere ab und sammelt das rote Öl auf einem gehärteten Filter. Nach dem Waschen mit Alkohol wurde eine Probe des Öles etwa 24 Stunden im Exsikkator über Phosphorpentoxyd getrocknet und analysiert. Die Zahlen ergaben annähernd für den Körper die Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot C\,Se\,H$.

Verdunstet man die gelbe, von dem roten Öl getrennte Flüssigkeit nach Zugabe von etwas Alkohol bis auf etwa den fünften Teil des ursprünglichen Volumens, so scheiden sich durchsichtige, gelbe, säulenförmige Kristalle in grossen Büscheln ab. Die abgegossene Flüssigkeit ergibt eine geringe Menge weiterer Kristalle. Man saugt die Kristalle ab, wäscht mit etwas Wasser und Alkohol und trocknet auf einem Tonteller. Die Kristalle zeigen anfangs gewöhnlich einen Geruch nach Bittermandelöl, völlig rein sind sie geruchslos, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Äther, leichter in Aceton Chloroform und Benzol, doch lasst sich eine Kristallisation aus letzteren nicht bewerkstelligen, da sich beim Verdunsten des Lösungsmittels nur ölige Tropfen bilden, welche einen durchdringenden, äusserst unangenehmen Geruch besitzen. Die Ausbeute ist gering; der Schmelzpunkt liegt bei 83 - 84°. Am Lichte zersetzt sich die Substanz allmählich.

Analysen:

0,1847 g Subst.: 0,3365 CO_2, 0.0614 g H_2O;
0,2058 g Subst. verbrauchten nach der Selenbestimmungsmethode von Frerichs 24,80 ccm $^1/_{10}$ n-Rhodankaliumlösung.

	% C	% H	% Se
Gefunden:	49,69	3,69	46,86
Berechnet auf $C_6H_5 \cdot C\,Se\,H$:	49,61	3,57	46,81.

2. β-Selenbenzaldehyd.

Vermischt man Benzaldehyd nicht mit absolutem Alkohol allein, sondern mit Alkohol, der zuvor mit Chlorwasserstoff gesättigt wurde, und leitet dann Selenwasserstoff ein, so

trübt sich die anfangs gelblich gefärbte Lösung des Benzaldehydes. Ist die Gasentwicklung nach etwa 3—4 Stunden beendet, so erstarrt die Flüssigkeit beim Stehen zu einem weissen, dicken Kristallbrei, von dem man fast nichts abgiessen kann. Nach zwölfstündigem Stehen in dem gut verschlossenen Kölbchen wird auf der Nutsche scharf abgesaugt, mit absolutem Alkohol gewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Besitzt die Substanz noch den charakteristischen Geruch des Bittermandelöles, so wiederholt man das Waschen mit absolutem Alkohol, presst die Substanz zwischen Fliesspapier und führt dieses solange aus, bis der Geruch des Benzaldehydes vollkommen verschwunden ist.

Der auf diese Weise erhaltene Körper ist ein geruchloses, gelbliches Pulver, das sich in Wasser nicht, in Alkohol und Äther schwer, leichter in Chloroform, Benzol und Nitrobenzol löst. Als Kristallisationsmittel benützte ich Benzol. Beim Abkühlen der auf dem Dampfbade hergestellten Lösung auf etwa 10—12° kristallisiert der β- Selenbenzaldehyd aus der goldgelben Lösung in feinen glänzenden Nadeln aus, welche, wie die nähere Untersuchung ergab, Kristallbenzol enthalten. Der Schmelzpunkt liegt bei etwa 205°, die Ausbeute beträgt etwa 60% der Theorie.

Analysen:

0,1737 g Subst.: 0,3559 g CO_2, 0,0678 g H_2O;
Die Selenbestimmung nach der Methode von Frerichs erforderte bei Anwendung von 0,1979 g Subtst. 21,10 ccm $^1/_{10}$ n- Rhodankaliumlösung.

	% C	% H	% Se
Gefunden:	55,88	4,33	40,72
Berechnet auf $(C_6H_5 \cdot C\,Se\,H)_3 \cdot C_6H_6$:	55,32	4,13	40,57.

Das Kristallbenzol beträgt 13,22%.

Der meist etwas zu hoch gefundene Prozentgehalt an Selen rührt davon her, dass die Kristalle schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas Benzol verlieren, indem sie oberflächlich verwittern. Erhitzt man den β- Selenbenzaldehyd etwa $1^1/_2$ Stunden im Trockenschranke auf 100—105°, so verliert er das Kristallbenzol, ohne die Farbe zu verändern und zeigt dann den Schmelzpunkt 218°. So verloren 0,5718 g

Substanz nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen auf 100° 0,0732 g an Gewicht, d. i. 12,81% statt 13,22% der Theorie. Steigert man aber die Temperatur auf 130—150°, so färbt sich die Substanz infolge eintretender Zersetzung rötlich. Bei weiterem Erhitzen im Trockenschrank tritt Verkohlung ein.

3. γ- Selenbenzaldehyd.

Lässt man die Benzollösung, aus welcher der β- Selenbenzaldehyd auskristallisiert ist, bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft stehen, bis sie verdunstet ist, und behandelt dann den Rückstand abermals mit Benzol in der Kälte, so geht der grösste Teil des Rückstandes in Lösung, während ein ganz geringer Teil ungelöst zurückbleibt, der sich als β- Selenbenzaldehyd erweist. Beim Verdunsten des Filtrates scheiden sich feine, spitzige Nädelchen aus, welche viel leichter in Benzol löslich sind, hingegen die Schwerlöslichkeit in Alkohol und Äther mit dem vorerwähnten Körper teilen. Behandelt man die gesättigte Lösung in Benzol mit viel Alkohol oder Äther, so fallen feine, schwach gelb gefärbte Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt 166° zeigen und die gleiche prozentische Zusammensetzung wie der vorhin genannte Aldehyd, jedoch ohne Kristallbenzol. Es liegt also eine weitere isomere Form, der γ-Selenbenzaldehyd vor.

Analysen: 0,1309 g Subst.: 0,2397 g CO_2, 0,0427 g H_2O.

	% C	% H
Gefunden:	49,94	3,63
Berechnet auf $C_6H_5 \cdot C\,Se\,H$:	49,61	3,57.

Wie H. Klinger [69]) bei seinen Untersuchungen über die Thioaldehyde fand, liefert α- Thiobenzaldehyd beim Erhitzen mit Kupferpulver bei ziemlich glatter Umsetzung Stilben nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \cdot C \overset{H}{=} S \\ C_6H_5 \cdot C \underset{H}{-} S \end{matrix} + \begin{matrix} Cu \\ Cu \end{matrix} = 2\,Cu\,S + \begin{matrix} C_6H_5 \cdot C\,H \\ \| \\ C_6H_5 \cdot C\,H \end{matrix}$$

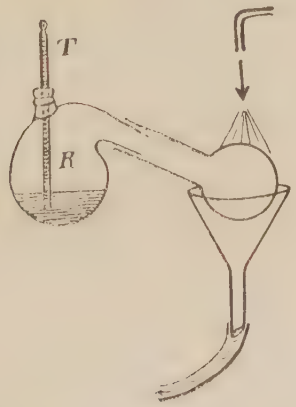
Diese Reaktion versuchte ich auch beim Selenbenzaldehyd. Da aber einerseits der α- Selenbenzaldehyd einen

69) Ber. 9 (1876) 1895; 10 (1877) 1877.

ziemlich niedrigen Schmelzpunkt hat (83—84°) und bei höherer Temperatur einer raschen Zersetzung unterliegt, andererseits die Temperatur den Siedepunkt des Stilbens (306°) übersteigen soll, um letzteres überzudestillieren, so wendet man mit Vorteil den β- Selenbenzaldehyd an. Bei Ausführung des Versuches ist es nicht notwendig, den Selenbenzaldehyd von Kristallbenzol zu befreien; denn letzteres destilliert schon bei Beginn des Versuches über und sammelt sich in der Vorlage an und man hat überdies noch den Vorteil, dass sich das übergehende Stilben in Benzol leicht auflöst. Zur Gewinnung des Stilbens verfuhr ich folgendermassen:

Der Boden der kurzhalsigen kleinen Retorte R (siehe Figur 3) wird mit etwa 15 g reinen reduzierten Kupfers

Fig. 3



bedeckt. Darüber bringt man ein inniges Gemenge von 5,6 g Selenbenzaldehyd und 40 - 50 g Kupferpulver und überschichtet das Ganze mit etwa 15 g Kupfer. Das Beschicken der Retorte geschieht zweckmässig durch den Tubus derselben da sonst der Hals derselben von anhaftenden Spuren der Füllung gereinigt werden muss, soll nicht das übergehende Stilben dadurch verunreinigt werden. In dem Tubus der Retorte befindet sich mittels Gummistopfens das Thermometer T. Man erhitzt zunächst langsam, solange die Benzoldämpfe überdestillieren und sich in der mit Wasser gekühlten Vorlage verdichten.

Dann steigert man die Temperatur allmählich auf 310°, bis sich gelbe Dämpfe in der Retorte bilden, welche sich im Halse derselben zu einer gelb gefärbten Masse verdichten. Nach etwa 20—30 Minuten ist die Reaktion beendet. Man lässt erkalten, bringt das Stilben mit Hilfe eines Glasstabes aus dem Retortenhals heraus, reinigt denselben mit Benzol und vereinigt diese Lösung mit dem in der Vorlage befindlichen Teil. Die benzolische Lösung gibt beim Verdunsten an der Luft und nach dem Trocknen im Vakuum (und ev. nochmaligem Umkristallisieren) durchsichtige, glänzende Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 123° liegt. Die Ausbeute beträgt etwa 16 g, also etwa 55% der theoretischen Menge.

Schüttelt man die Retortenfüllung mit Benzol aus und filtriert, so erhält man noch eine geringe Menge eines weniger reinen Produktes.

VI.

Ueber das Benzoperoxyd als Schwefel verdrängendes Mittel.

Während die meisten organischen Peroxyde nur theoretisches Interesse besitzen, hat die am leichtesten zugängliche Verbindung, das Benzoperoxyd, schon verschiedenartige Anwendung gefunden. Brodie[70]), der Entdecker dieser Verbindung, benützte zur Darstellung Bariumperoxydhydrat und Benzoylchlorid. Später beschäftigten sich damit Sonnenschein[71]) und Erlenmeyer[72]), Pechmann und Vanino[73]). Praktische Bedeutung hat nur die Methode der letztgenannten Forscher erlangt und eine von Nencki und Zaleski[74]), die auch Loewenhart[75]) benützte. Erstere nahmen zur Darstellung berechnete Mengen einer 3% igen Wasserstoffsuperoxydlösung und schüttelten dasselbe unter guter Kühlung mit Natronlauge und Benzoylchlorid. Loewenhart geht von Natriumperoxyd aus; die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot Cl & NaOH & HO & C_6H_5\cdot CO\cdot O \\ + & + & | = & | + 2\,NaCl + 2\,H_2O. \\ C_6H_5\cdot CO\cdot Cl & NaOH & HO & C_6H_5\cdot CO\cdot O \end{matrix}$$

Das Peroxyd scheidet sich bei der Darstellung als weisse Masse ab, welche nach einiger Zeit vollkommen fest wird und aus Alkohol umkristallisiert werden kann.

Später beschäftigten sich mit Benzoperoxyd v. Baeyer und Villiger[76]). Sie bedienten sich bei der Darstellung desselben der Methode von Pechmann und Vanino, benützten aber zum Umkristallisieren nicht Alkohol, sondern

70) Ann. 108 (1858) 79.
71) Monatsh. 7 (1886) 522.
72) Ber. 27 (1894) 1960.
73) Ber. 27 (1894) 1510; 30 (1897) 2003.
74) Zeitschr. f. physiol. Chemie 27, 487.
75) Therap.Monatshefte 1905, S. 426 und Pharm. C -H. 46 (1905) 663.
76) Ber. 33 (1900) 1569.

Chloroform und fällten das Produkt daraus mit Methylalkohol. Eine auf diese Weise hergestellte Substanz ergab in der Regel den Schmelzpunkt 106—108°, bei schnellem Erhitzen 110°. Sie machten bei ihren Untersuchungen unter anderem die interessante Beobachtung, dass, wenn man eine ätherische Lösung von Benzoperoxyd mit einer Auflösung von Natrium in Alkohol behandelt das Natriumsalz der Benzopersäure ausgefällt wird, während Benzoesäureäthylester in Lösung bleibt:

$$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O \cdot CO \cdot C_6H_5 + Na\,O\,C_2H_5$$
$$C_6H_5 \cdot CO \cdot O \cdot O\,Na + C_6H_5 \cdot CO \cdot O\,C_2H_5.$$

In der experimentellen Chemie hat das Benzoperoxyd zuerst Anwendung gefunden. E. Lippmann[77]) benützte es zur direkten Abspaltung von Wasserstoff auf nassem Wege bei den aromatischen Kohlenwasserstoffen. In der analytischen Chemie kann es nach L. Golodetz[78]) zum Nachweis von Formaldehyd dienen. In der Technik wird es unter dem Namen „Lucidol“[79]) als Oel entfärbendes Mittel verwendet. Wie ich nun gefunden habe, kann es auch in Betracht kommen als ein Reagens, welches geschwefelten Ketonen und ähnlichen Thiocarbonylverbindungen den Schwefel entzieht. Bei den folgenden Versuchen wurde Thioharnstoff gebraucht.

Um aus dem Thioharnstoff den Schwefel zu entfernen, hat R. Maly[80]) Kaliumpermanganat vorgeschlagen, das unter Bildung von Schwefelsäure entschwefelnd wirkt. Reynold[81]) bezw. A. W. Hofmann[82]) benützten für den gleichen Zweck Silber-, Blei- oder Quecksilberoxyd. Im Folgenden seien die Versuche zur Entschwefelung des Thioharnstoffes mit Benzoperoxyd geschildert:

Versuch I.

In eine alkoholische Lösung von 2,5004 g Thioharnstoff brachte ich bei einer Temperatur von ungefähr 0°

77) Monatsh. 7 (1886) 522.
78) Chem Ztg. 32 (1908) 245.
79) D. R.-P. Vereinigte chemische Werke, A.-G. Charlottenburg.
80) Monatsh. 11 (1890) 277.
81) Ann. 150 (1869) 236.
82) Ber. 2 (1869) 600.

7,9610 g alkoholische Benzoperoxydlösung. Die Schwefelausscheidung betrug nach zwölfstündigem Stehen 0,7642 g Schwefel statt 1,0532 g.

Versuch II.

In eine Lösung von 2,5004 g Thioharnstoff in etwa 250 g absolutem Alkohol wurde unter Umrühren bei einer Temperatur von 35—40° 7,9610 g Benzoperoxyd gegeben, das ebenfalls in Alkohol gelöst war. Die Menge des ausgeschiedenen Schwefels betrug 0,5328 g statt 1,0532 g.

Versuch III.

Ich experimentierte nun bei etwa 65° unter Anwendung von 1,52 g Thioharnstoff und 4,84 g Benzoperoxyd und erhitzte die Lösung etwa 3 Stunden. Statt 0,6403 g Schwefel ergab der Versuch nur 0,1190 g Schwefel.

Die drei Versuche ergaben also, dass die Schwefelabscheidung bei höherer Temperatur eine geringere war als bei gewöhnlicher. Es lag daher der Gedanke nahe, dass in ersterem Falle wie bei dem Malyschen Versuche mit Permanganat ein Teil des Schwefels zu Schwefelsäure oxydiert wird. Die diesbezüglichen experimentellen Versuche bestätigten jedoch die Annahme nicht. Es bestand selbstverständlich auch die Möglichkeit, dass der entstehende Schwefel von erwärmtem Alkohol in reichlicherem Masse aufgenommen wird und in der Tat konnte diese Vermutung als Ursache der geringen Schwefelabscheidung[83]) festgestellt werden, wie folgende Versuche beweisen:

Versuch IV.

Es wurden 5,0008 g Thioharnstoff und 16 g Benzoperoxyd in Alkhol gelöst und bei 35° gemischt. Die Lösung wurde nach kurzem Stehen mit viel Wasser versetzt, warm filtriert und dann mit heissem Wasser gewaschen, um die ausgeschiedene Benzoesäure in Lösung zu halten. Der

83) Nach Schierholz (Pharm. Post 1892, 573 und C. H. 33 (1892) 454) ist die Löslichkeit des Schwefels in Alkohol mit steigender Temperatur ziemlich bedeutend: 100 Teile Alkohol lösen bei Siedetemperatur 0,38 Teile Schwefel, bei gewöhnlicher Temperatur (17,5°) 0,033 Teile Schwefel. Heiss gesättigte Lösungen, die das 11—12fache der in der Kälte in Lösung gehenden Schwefelmenge enthalten, scheiden den Schwefel erst nach vielen Stunden kristallinisch aus.

getrocknete Schwefel wog 1,5964 g statt 2,0164, d. h. 75,79 % Thioharnstoff wurden entschwefelt. Das nach dem Abfiltrieren erhaltene Filtrat des Schwefels enthielt noch etwas Thioharnstoff.

Versuch V.

Die alkoholischen Lösungen von 3,04 g Thioharnstoff und 9,68 g Benzoperoxyd wurden bei etwa 70° zusammengebracht, die Flüssigkeit samt ausgeschiedenem Schwefel zwei bis drei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, eingeengt und zur Abscheidung des gelösten Schwefels mit viel Wasser versetzt. Der ausgeschiedene Schwefel betrug 1,2290 g statt 1,2806 g, d. h. 95,97 % des verwendeten Thioharnstoffes wurden entschwefelt. Im Filtrate waren mit Quecksilberoxyd nur noch Spuren von Thioharnstoff nachzuweisen.

Versuch VI.

Der letzte Versuch wurde mit einem Überschuss von Benzoylsuperoxyd ausgeführt, von der Annahme ausgehend, dass die Entschwefelung hiedurch erleichtert würde. Zur Ausführung dieser Reaktion wurden 2 g Thioharnstoff und 19 g Benzoylsuperoxyd (also die dreifache Menge) in alkoholischer Lösung drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Der anfangs ausgeschiedene Schwefel ging vollkommen wieder in Lösung. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade wurde mit viel Wasser versetzt und der in braunen Tropfen sich abscheidende Schwefel nach dem Waschen mit heissem Wasser getrocknet zur Wägung gebracht. Derselbe wog 0,8248 g statt 0,8425 g, d. h 97,90% Thioharnstoff wurden entschwefelt. Im Filtrate konnte mit Quecksilberoxyd kein Thioharnstoff mehr nachgewiesen werden.

Die Versuche zeigen also, dass bei Anwendung höherer Temperatur die Entschwefelung des Thioharnstoffes durch Benzoperoxyd eine nahezu vollständige ist.

Es handelt sich nun um die Frage, welche weitere Produkte aus dem Thioharnstoff entstehen.

Reynold[84]), der Entdecker des Thioharnstoffs, glaubte seiner Zeit, durch Entschwefelung desselben mittels Sil-

84) Ann. 150 (1869) 224.

beroxyd direkt Harnstoff erhalten zu haben. Indessen bekam Hofmann auf diese Weise nicht Harnstoff, sondern Dicyandiamid, ein Polymeres des gewöhnlichen Cyanamids. Dass aber das Dicyandiamid nicht das erste direkte Entschwefelungsprodukt des Thioharnstoffes ist, bewiesen später Baumann [85]) und v. Volhard [86]). Beide Forscher zeigten nämlich, dass bei Ausschaltung höherer Temperatur, bei Vermeidung von Alkali und Verhinderung längerer Berührung mit Wasser Cyanamid entsteht und dass die Bildung von Dicyandiamid als eine sekundäre Reaktion aufgefasst werden muss.

Da bei unseren bei niederer Temperatur ausgeführten Versuchen diese Bedingungen, unter welchen die Bildung von Cyanamid vor sich gehen kann, gegeben waren, so liess sich dessen Entstehung nach der Gleichung

$$\begin{matrix} C_6H_5\cdot CO\cdot O \\ | \\ C_6H_5\cdot CO\cdot O \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup \begin{matrix} NH_2 \\ C=S \\ NH_2 \end{matrix} = 2\,C_6H_5\cdot COOH + S + CN\cdot NH_2$$

wohl erwarten und in der Tat konnte ich die gesuchten Reaktionsprodukte auch isolieren. Zu diesem Zwecke wurden die alkoholischen Filtrate der beiden ersten bei niederer Temperatur ausgeführten Versuche nach Abscheiden des Schwefels möglichst rasch auf dem Wasserbade verdunsten gelassen. In dem weissgelblichen Rückstande wurde mit Eisenchlorid die Benzoesäure, das Cyanamid als Chlorhydrat dagegen folgendermassen nachgewiesen:

Der nach dem Verdunsten des Alkohols erhaltene Rückstand wurde mit reinem Äther versetzt und in die klare Lösung, welche Benzoesäure und Cyanamid enthält, vollkommen trockenes Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Da einerseits das Cyanamid selbst, wie auch das salzsaure Salz in Wasser sehr leicht löslich ist, anderseits bei der oben angegebenen Menge die Ausbeute an salzsaurem Salz sehr gering ist, so muss selbstverständlich jede Spur von Feuchtigkeit vermieden werden. Beim Einleiten des trockenen Gases, welches vollkommen absorbiert wurde, fiel ein kristallinischer Niederschlag aus, nämlich das bereits von

85) Ber. 6 (1873) 1376.
86) Ber. 7 (1874) 100.

Drechsel [87]) seiner Zeit beschriebene salzsaure Cyanamid. Nach vollständiger Absorption des Chlorwasserstoffes wurde abfiltriert, einige Male mit Äther nachgewaschen und im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute betrug auf die oben angegebenen Mengen etwa 0,6 g.

Analysen: 0,1346 g Subst.: 0,0524 g CO_2, 0,0440 g H_2O,
0,0751 g Subst.: 17,3 ccm N (22°, 706 mm);

	%C	%H	%N
Gefunden:	10,62	3,63	24,76
Berechnet auf $CN \cdot NH_2 \cdot 2\,HCl$:	10,44	3,50	24,38.

Das Salz enthält zwei Moleküle Chlorwasserstoff gebunden und gibt in wässeriger Lösung mit Silbernitrat zuerst einen Niederschlag von Chlorsilber, dann auf Zusatz von Ammoniak eine Fällung von gelbem Silbercyanamid; mit Kupfersalz und Ammoniak erhält man einen braunschwarzen Niederschlag von Kupfercyanamid.

Das Dicyandiamid, dessen Entstehungsbedingungen schon oben angegeben wurden, liess sich auch in den eingedampften Filtraten der in der Wärme ausgeführten Versuche nachweisen und zwar einerseits durch die Bildung des Platinsalzes, anderseits durch die Methode von Bamberger und Seeberger [88]), welche darin besteht, dass man die zu untersuchende Substanz mit verdünnter Essigsäure kocht und dann die Lösung mit Natronlauge und wenig Kupfervitriol versetzt. Eine Rotfärbung zeigt die Anwesenheit von Dicyandiamid an. Beim Verdunsten der roten Lösung konnte ich einige kleine rosenrote Kristallnadeln von Kupferguanylharnstoff erkennen.

In ähnlicher Weise wie Thioharnstoff lässt sich, wie ich konstatieren konnte, auch Diphenylthioharnstoff entschwefeln. Da hier der Schwefel beim Zusammenbringen der Benzollösungen von Benzoperoxyd und Diphenylsulfoharnstoff sowohl in der Kälte wie in der Wärme in kolloidem Zustande sich bildet, so leitet man zur Abscheidung des Schwefels trockenes Chlorwasserstoffgas in die Benzollösung ein, wodurch derselbe sich in wenigen Augenblicken in dicken Wolken ausscheidet.

87) J. prakt. Chem. 11 (1875) 315.
88) Ber. 26 (1893) 1583.

Versuche, das Senföl mit Benzoperoxyd zu entschwefeln verliefen ergebnislos.

Ueber eine Verbindung von Thioharnstoff mit Wasserstoffsuperoxyd.

Es lag bei dem Entschwefelungsversuche des Thioharnstoffes mittels Benzoperoxyd sehr nahe, an Stelle des letzteren direkt Wasserstoffsuperoxyd auf Thioharnstoff einwirken zu lassen. Dabei zeigte sich aber, dass bei niederer Temperatur keine Entschwefelung eintritt, sondern sich die Bildung eines Additionsproduktes vollzieht. Die Isolierung desselben gelingt leicht, wenn man folgende Arbeitsweise einhält:

In 35 ccm 30%iges Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol) werden im Verlaufe von etwa zwei Stunden 12,4 g Thioharnstoff eingetragen, wobei die Temperatur der Flüssigkeit im Becherglase auf etwa 5° gehalten wird, da bei höherer Temperatur unter Gelbfärbung Zersetzung eintritt. Es bildet sich unter stürmischer Reaktion ein weisser Niederschlag, der sich schliesslich zu einem Brei verdickt. Nachdem etwa ½ Stunde auf 0° gekühlt wurde, saugt man den Niederschlag auf der Nutsche ab und trocknet die Substanz bei 25–30°. Die Ausbeute beträgt etwa 14 g.

Diese Verbindung des Thioharnstoffes mit Wasserstoffsuperoxyd gleicht in ihrer Zusammensetzung der Verbindung von Wasserstoffsuperoxyd mit Harnstoff, welche vor kurzem in einer Patentschrift beschrieben wurde. Sie bildet ziemlich lange, durchsichtige Prismen, die bei 128–130° unter Gelbfärbung schmelzen und sich sehr leicht in Wasser lösen, dagegen in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Schwefelkohlenstoff unlöslich sind.

Analyse: 0,2433 g Subst.: 0,1020 g CO_2, 0,1078 g H_2O;
0,1504 g Subst.: 34,6 ccm N (19°, 713,5 mm).

	%C	%H	%N
Gefunden :	11,43	4,92	25,22
Berechnet auf $CS(NH_2)_2 \cdot H_2O_2$:	10,90	5,49	25,40.

Anhang:

Ueber das Verhalten der Jodstärke gegen die Pukallsche Tonzelle und Vaninos Reagens.[89])

Ueber die Natur der Jodstärke, d. h. ob in derselben eine chemische Verbindung vorliegt oder nicht, gehen trotz der durch zahlreiche Untersuchungen gewonnenen Gründe und Gegengründe die Ansichten noch immer auseinander. Während Mylius [90]) die Formel $[(C_6H_{10}O_5)_n J]_4 \cdot H J$ angibt (19,6% Jodgehalt), findet Payen [91]) für seine Jodstärke $(C_6H_{10}O_5)_{10}J$ (7,2% Jodgehalt). Diesen gegenüber halten W. Küster [92]) und A. Meyer [93]) die blaue Jodstärke für eine Lösung von Jod in Stärke. Nach Tóth [94]) und Rouvier [95]) liegt eine chemische Verbindung vor; sie finden beide auch den von F. Mylius angegebenen Jodgehalt, widersprechen aber wie Stocks [96]) und Seyfert [97]) der von Mylius vertretenen Ansicht, dass bei der Bildung von Jodstärke stets Jodwasserstoffsäure oder ein Salz derselben beteiligt sein müsse. Diese Zahl von Autoren und Ansichten liesse sich noch leicht vermehren. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass zusammenhängende Versuche über das Verhalten der Stärkelösungen und Jodstärke gegenüber der Pukallschen Tonzelle und dem Vanino'schen Reagenz, welche Agentien bekanntlich über die Kalloidnatur eines Körpers Aufschluss zu geben vermögen, in systematischer Weise noch nicht angestellt worden sind; ich führte daher diesbezügliche Versuche aus, um in erster Linie zu ermitteln, inwieweit bei der Stärke bezw. Jodstärkelösung Lösungen kolloider Natur in Betracht kommen.

89) Merck's Reagenzienverzeichnis 1908, S. 264.
90) Ber. 2 (1887) 692.
91) C.-B. 1898, I. 1018.
92) Ann. 283 (1894) 360—380.
93) Untersuchungen über die Stärkekörner, Jena 1895.
94) Chem. Ztg. 15, 1523; 1583.
95) Compt. rend. 114 (1892) 128, 749, 1366.
96) Chem. News 56 (1887) 212.
97) Zeitschr. f. angew. Chem. 1888, 15, 126.

Experimenteller Teil.

1 g lösliche Stärke wurde mit 1 L kochenden Wassers behandelt und in die erkaltete Lösung eine Pukallsche Tonzelle gebracht. Die Stärkelösung wurde von der Zelle glatt aufgenommen. Ebenso verhielt sich eine auf gleiche Weise bereitete Lösung von gewöhnlicher Stärke; der Pukallinhalt gab mit Jodwasser Blaufärbung. Letzteres wurde hergestellt durch Lösen von 1 g Jod in heissem Wasser und Abfiltrieren des ungelösten Jodes. Wurde davon wenig zur Stärkelösung gegeben, so trat die Blaufärbung nicht ein, erst auf Zusatz von mehr Jodwasser, eine Erscheinung, die wohl auf die geringe Löslichkeit von Jod in Wasser zurückzuführen ist. Diese mit Jodwasser oder wenig alkoholischer Jodlösung hergestellte Jodstärkelösung verhielt sich jedoch gegen die Tonzelle nicht so wie die Stärkelösung allein: Die Jodstärkelösung wurde in keinem Falle von der Tonzelle aufgenommen, weder die aus löslicher Stärke und Jodwasser bezw. Jodtinktur hergestellte, noch die aus gewöhnlicher Stärke und Jodwasser bezw. Jodtinktur bereitete Jodstärkelösung. Der Inhalt der Tonzelle war wasserklar und zeigte weder mit Jod noch mit Stärke Blaufärbung. Es scheint dies dafür zu sprechen, dass bei Zusatz von Jod zur Stärkelösung keine wirkliche Lösung entsteht, sondern eine kolloide.

Da bei all diesen Versuchen ausschliesslich Kartoffelstärke verwendet wurde, so schien es zweckdienlich, die Versuche auch auf andere Stärkesorten auszudehnen. Es wurden Stärkelösungen hergestellt (1 : 1000) aus Weizen- Reis- und Marantha- bezw. Arowrootstärke. Die Versuche ergaben das gleiche Resultat wie oben. Es wurde ferner ausser dieser pflanzlichen Stärken auch tierische Stärke, Glykogen, in Anwendung gebracht, das sich mit Jod burgunderrot färbt. Die opalisierende Lösung wurde von der Tonzelle, wenn auch langsam, aufgenommen. Ein von den übrigen Stärkesorten abweichendes Verhalten zeigte dieselbe, je nachdem ihr Jodwasser oder alkoholische Jodtinktur zugesetzt wurde. Im letzteren Falle nämlich passierte die Jodlösung die Wandung der Tonzelle, bei Zusatz von Jodwasser aber wurde weder Jodwasser noch Glykogen vom Pukall aufgenommen.

Bei einem letzten Versuche mit dem zu den Polyosen gehörigen Inulin, das sich mit Jod gelb färbt, wurde dessen Lösung vom Pukall aufgenommen (Probe des Pukallinhaltes mit ammoniakalischer Silberlösung oder Schwärzung durch konzentrierte Schwefelsäure), die auf Zusatz von Jodlösung entstandene gelbe Flüssigkeit nicht.

Es wurden also sämtliche Stärkesorten in wässeriger verdünnter Lösung, von pflanzlicher und tierischer Herkunft, von der Pukallschen Tonzelle aufgenommen, auf Zusatz von Jod aber nicht, und damit ist ein deutlicher Unterschied zwischen der Stärke und Jodstärkelösung konstatiert.

Nach dem Ergebnis dieser Versuche war mit grosser Wahrscheinlichkeit vorauszusehen, dass bei Anwendung von Vaninos Reagens alle Jodstärkelösungen durch Bariumsulfat [98]) mitgerissen würden, die Stärkelösung allein nicht. Auch M. Padoa und B. Savarè [99]) teilen mit: „Die Lösungen der Jodstärke verhalten sich wie Suspensionen, im Gegensatz zu den Lösungen der Stärke. So erhält man z. B. beim Zusatz von gewaschenem, gefülltem Bariumsulfat zur Jodstärkelösung ein farbloses Filtrat, während Stärkelösung allein von Bariumsulfat nicht mitgerissen wird.“ Bei genauer Prüfung zeigte sich auch, dass die Stärkelösungen nach langedauerndem Schütteln in der Maschine und zeitweiser Erneuerung des Bariumsulfates nie vollständig mitgerissen wurden.

Die ausgezeichnete Methode nach Muthmann mit Gummi und Alkohol, wodurch die Kolloide auf Zusatz von Alkohol mit dem ausgeschiedenem Gummi niederfallen, lässt sich hier nicht anwenden, da der Alkohol, in grösserer Menge hier zugesetzt, Entfärbung hervorruft.

Aus den Versuchen lässt sich also ersehen, dass bei kolloiden Lösungen Vaninos Reagens, was Empfindlichkeit und Schärfe verlangt, hinter der Pukallzelle nicht zurücksteht, in gewissen Fällen sogar den Vorzug verdient. Das ergaben auch die angestellten Versuche mit anderen Stoffen, wie

98) Bei der Darstellung des Bariumsulfates wurde eine konzentrierte Chlorbariumlösung langsam mit Schwefelsäure versetzt, der Niederschlag nach oftmaligem Dekantieren auf der Nutsche säurefrei gewaschen und getrocknet.

99) C.-B. 1905, I, 1593.

Fernambuckholz, Rot- Gelb- und Blauholz, mit löslichem Berlinerblau und Lackmus. Im ersteren Falle wurden je 10 g mit 200 ccm Wasser ausgezogen, von den beiden letzten Substanzen Lackmus 1 : 20, Berlinerblau 1 : 50 in Wasser gelöst. Alle diese Lösungen wurden von der Pukallzelle aufgenommen, durch Bariumsulfat hingegen wurde Lackmus (gelöst im Verhältnis 1 : 300) nach einigem Schütteln im Reagensrohr vollkommen niedergerissen, lösliches Berlinerblau in noch stärkerer Verdünnung bereits nach einmaligem Schütteln.

Während nach R. Arendt [100]) auf die Herstellung und Reinigung der aus hart gebrannten, aber noch porösen, reinem Kaolin bestehenden Tonzellen grosse Sorgfalt verwendet werden muss, um bei besonders empfindlichen Kolloidlösungen brauchbare Resultate zu erzielen, bietet Vaninos Reagens den Vorteil grösster Empfindlichkeit, wenn man die Flüssigkeit abhebt oder vorsichtig filtriert und wiederholt mit Bariumsulfat schüttelt.

Im Anschluss daran wurden noch Versuche mit Jodwasser angestellt, sowohl hinsichtlich seiner Neigung, sich zu entfärben als insbesondere in Bezug auf dessen Verhalten gegen die Pukallzelle und Vanino's Reagens.

Etwa 1 g Jod wurde in 1 L heissen Wassers gebracht, abgekühlt und auf einem Faltenfilter vom ungelösten Jod abfiltriert. Die Lösung entfärbte sich nicht nur im Sonnenlicht (Ampère [101])), sondern auch in offener Schale im Dunkeln in weniger als 12 Stunden. Von der Pukallzelle wurde das Jodwasser, selbst bei längerem Einwirken der Luftpumpe, nicht aufgenommen, obwohl die den Pukall umgebende Flüssigkeit stets ihre bräunliche Farbe behielt und zeitweise neues Jodwasser aus ganz gefüllten, mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Glasflaschen zugegeben wurde. (Nach Iuglis [102]) entfärbt sich zwar Jodwasser auch in völlig verschlossenen Gefässen, wenn sie Luft enthalten, während die entfärbte Flüssigkeit Jod aufnimmt und sich dauerhaft pomeranzengelb färbt (Guibourt, J. Chim. Méd. 5,103), nach Gmelin wohl infolge Jodwasserstoffbildung.)

100) Technik. d. anorg. Experimentalchemie 1910, S. 889.
101) Gmelin I, 2, 288.
102) l. c.

Bei Anwendung von Vanino's Reagens wurde Jodwasser in halb und ganz gefüllten Flaschen mit luftdichtem Verschluss in die Schüttelmaschine gebracht. Nach 14 Tagen war die Flüssigkeit nicht mehr braungelb, sondern beinahe farblos geworden. Vom gehärteten Filter wurde Jodwasser nicht zurückgehalten.

Im Gegensatz zu Jodwasser wurde die alkoholische Jodtinktur von der Tonzelle sofort aufgenommen, mit Bariumsulfat liess sich die alkoholische Lösung nicht ausschütteln. Der alkoholischen Jodlösnng ähnlich verhielten sich die Lösungen von Jod in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff. Dieses Verhalten legt die Annahme nahe, dass die wässerige Jodlösung hinsichtlich der beiden angewandten Reagentien den Charakter einer kolloiden Lösung zeigt, die Lösungen von Jod aber in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff wahre Lösungen sind.

Resumé:

Wenn das Ergebnis dieser Versuche kurz zusammengefasst werden soll, so ergibt sich folgendes:

Die gewöhnlichen Stärkelösungen, auch die von Glykogen und Inulin, wurden von der Pukallzelle aufgenommen, die Jodstärkelösungen nicht. Von Vaninos Reagens wurden sämtliche Jodstärkelösungen mitgerissen, schwer und nur unvollständig die Stärkelösungen.

Aus diesen Versuchen geht selbstverständlich nicht hervor, ob bei der Jodstärke eine chemische Verbindung vorliegt oder nicht, aber es sind doch durch diese angeführten Versuche ganz charakteristische Unterschiede zwischen der Stärke und Jodstärke festgestellt worden.

Bereits Julius Fritzsche[103]) hat in der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts die Ansicht vertreten, dass die Jodstärke als eine wirkliche chemische Verbindung zu betrachten sei. Diese in seiner auch heute noch interessanten Abhandlung „über das Amylum" vertretene Ansicht gewinnt an Wahr-

---

103) Ann. d. Pharm. 12 (1834) 263 u. Pogg. Ann. 32, 129.

scheinlichkeit, wenn man bedenkt, dass es in keiner Weise gelingt, durch Lösungsmittel das Jod aus der Stärke herauszulösen, obwohl es deren viele und ausgezeichnete gibt. Es spricht dies besonders gegen die Anschauung Küsters, der in der Jodstärke nur eine Einbettung, eine Absorption von Jod durch Stärke annimmt.

Curriculum vitae.

Ich, Andreas Schinner, katholischer Konfession, bin geboren am 7. August 1885 zu Windischeschenbach, Bez. A. Neustadt W. N., als Sohn des Postboten Johann Schinner. Nach Besuch der Volksschule studierte ich am K. Gymnasium Metten vom Jahre 1897—1905, nach abgelegtem Absolutorium besuchte ich bis zum Frühjahre 1908 das K. Lyzeum Regensburg. Vom Wintersemester 1907/08 ab oblag ich an der K. B. Ludwig-Maximiliansuniversität den naturwissenschaftlichen und chemischen Studien. Im Herbst 1910 unterzog ich mich der ersten Staatsprüfung für das Lehramt der Naturwissenschaften, im Herbst 1911 dem zweiten Abschnitt für das Lehramt der Chemie. Vom Herbst 1911 ab widmete ich mich ausschliesslich dem Studium der Chemie an der Universität München bis zum Frühjahr 1914 und war während dieser Zeit Assistent in der medizinischen Abteilung des K. Universitätslaboratoriums.